



**Московский государственный университет имени
М.В.Ломоносова**

Научно-образовательный центр по нанотехнологиям

Химический факультет

Кафедра химической технологии и новых материалов

А.Т. Матвеев, И.М. Афанасов

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОВОЛОКОН МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

Учебное пособие для студентов по специальности

«Композиционные наноматериалы»

МОСКВА 2010

Редакционный совет:

проф. В.В. Авдеев

проф. А.Ю. Алентьев

проф. Б.И.Лазорьяк

доц. О.Н. Шорникова

Методическое руководство предназначено для слушателей магистерской программы химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова по направлению «композиционные наноматериалы»

Настоящее методическое руководство подготовлено в рамках образовательной программы магистерской подготовки, ориентированной на инвестиционные проекты ГК «Роснано» в области промышленного производства препрегов на основе наномодифицированных углеродных и минеральных волокон и наномодифицированных связующих.

Оглавление

1. Введение.....	5
1.1. Основные понятия	5
1.2. Методы формирования длинномерных полимерных нановолокон и их краткий сравнительный анализ	9
1.2.1. Вытягивание	10
1.2.2. Темплатный метод - метод нанофильер.....	11
1.2.3. Электроформование	11
2. Процесс электроформования растворов полимеров	13
2.1. Введение. Основы метода ЭФ	13
2.2. Принципиальная схема, основные стадии и параметры, определяющие процесс электроформования полимеров	14
2.3. Электродинамика процесса электроформования полимеров	25
2.3.1. Условия существования стационарной первичной струи.....	26
2.3.2. Механизм формирования струи прядильного раствора на первой стадии процесса ЭФВ.....	28
2.3.3. Факторы, определяющие диаметр волокон при ЭФ.....	29
2.3.4. Расщепление первичной струи на дочерние.....	31
2.4. Электрогазодинамика процесса ЭФ.....	33
2.4.1. Коронный разряд с первичной струи	33
2.4.2. Роль пространственного электрического заряда.....	35
2.4.3. Вольтамперная характеристика	35
2.4.4. Образование волокнистого слоя.....	36
2.6. Основные особенности, отличающие процесс ЭФ от других видов сухого формирования волокон.....	43
2.7. Принципиальные схемы установок ЭФ.....	45
2.8. Получение неорганических нановолокон методом электроформования.....	50
3. Свойства и применение волокнистой продукции процесса ЭФ	50
3.1. Макрохарактеристики ЭФ-продукции.....	50
3.2. Морфология волокон.....	51
3.3. Молекулярная структура ЭФ-волокон.....	57
3.4. Механические свойства.....	58

3.5. Фильтрующие свойства.....	60
3.6. Электрический заряд	61
3.7. Другие свойства	62
4. Применение	64
4.1. Фильтрация.....	64
4.2. Медицинские применения	69
4.3. Биотехнология.....	70
4.4. Композиционные материалы	73
4.5. Энергетика.....	74
4.6. Сенсоры	75
4.7. Другие освоенные и перспективные сферы применения	77
5. Контрольные вопросы.....	79
6. Литература	81

1. Введение

1.1. Основные понятия

В настоящее время в мировом научном сообществе общепризнанным критерием наноматериала, или наноструктуры, или наноустройства является критерий « <100 нм», когда, по крайней мере, один из размеров объекта не превышает 100 нм. В тоже время в промышленности этот критерий имеет более широкий диапазон и достигает 300 нм, а порой и 500 нм, что в научной среде классифицируется уже как субмикронный диапазон. Эту разницу в критериях можно, по-видимому, объяснить тем, что в академической среде в основу критерия положено влияние размера объекта на его базовые физические или химические свойства: ширину запрещенной зоны, подвижность носителей заряда, тип магнитного упорядочения, распределение электронной плотности и т.д. В этом случае размерный эффект становится заметным тогда, когда один из размеров объекта становится сопоставимым с длиной волны де-Бройля какой-либо из составляющих объект частиц (как правило, электронов). В коммерческой среде в основу критерия положено влияние размера объекта на потребительские свойства изделия – гидрофобность, трибологические свойства, механическую прочность и др., которые связаны с поверхностной энергией объекта, или с морфологией его поверхности, или с концентрацией и типом дефектов и т.п. Здесь мы будем использовать промышленный критерий для определения нановолокон (НВ), т.е. под нановолокнами будем понимать волокна с диаметром <500 нм, имея в виду именно практическое применение любых научных разработок. Это оправдано еще и тем, что в ряде случаев, после формования волокон, они проходят термическую или термомеханическую обработку, приводящую к уменьшению их диаметра в несколько раз и, таким образом, эти волокна уже на полном основании могут считаться нановолокнами даже в соответствии с узким критерием « ~ 100 нм».

Интерес к нановолокнам вызван тем, что механические свойства материалов, такие как предел прочности, прочность на разрыв, на изгиб и на сжатие, модули упругости возрастают при уменьшении диаметра волокон и достигают теоретического предела при достижении наноуровня. Это связано, с одной стороны, со снижением концентрации протяженных дефектов в нановолокне (за счет уменьшения вероятности локализации и последующей сегрегации нескольких точечных дефектов в области, сравнимой с диаметром нановолокна), а с другой стороны, с изменением физических свойств самого

материала нановолокна за счет вклада поверхности. Этот эффект справедлив для любых наноматериалов, поскольку поверхность любого материала представляет собой особое двумерно упорядоченное состояние. В случае же полимерных нановолокон размерный эффект может проявляться и в объемных свойствах в результате дополнительного взаимодействия между молекулами полимера, вызванного их ориентацией, когда диаметра волокна становится сопоставим с длиной молекулы. Известно, что прочность промышленных микронных волокон карбида кремния возрастает в 3-4 раза при уменьшении их диаметра в 1,5-2 раза (рис. 1.1). Экстраполяция этих данных в область диаметров ~ 1 мкм дает увеличение их прочности еще в несколько раз. Поэтому снижение диаметра волокон до субмикронного уровня позволяет повысить их прочность на порядок и более. Однако этот рост прочности еще не является наноразмерным эффектом, но является следствием снижения концентрации объемных дефектов.

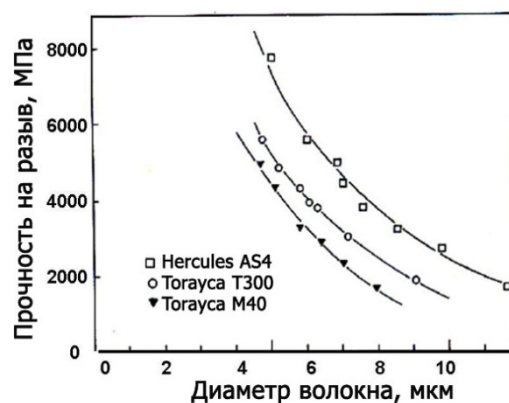


Рис. 1.1. Зависимость прочности на разрыв промышленных волокон из карбида кремния от их диаметра

Специфическим образом размерный эффект проявляется в волокнах, состоящих из длинных молекул (например, из синтетических или биологических полимеров), или в композиционных волокнах, один из компонентов которых представляет собой одномерный (1D) нанообъект (например, углеродные нанотрубки или вискеры). В этом случае наблюдается ориентирование молекул полимера или 1D нанообъектов, когда диаметр волокон становится меньше характерной длины молекул или длины 1D нанообъекта. Надмолекулярное упорядочение волокон существенно повышает их прочность за счет дополнительного взаимодействия между ориентированными молекулами полимера, а также в результате установления ближнего порядка в низкомолекулярной полимерной матрице за счет ориентирующего эффекта

упорядоченных 1D нанообъектов. Проявление наноразмерного эффекта на примере нановолокон полиакрилонитрила (ПАН), полученных методом электроформования (ЭФ), показано на рис. 1.2 [1]. «Толстые» нановолокна с диаметром от 200 до 800 нм имеют сравнительно низкие значения модулей Юнга, однако, при уменьшении их диаметра ниже 100 нм модули начинают экспоненциально возрастать, указывая на «включение» межмолекулярного взаимодействия, связанного с ориентацией молекул ПАН.

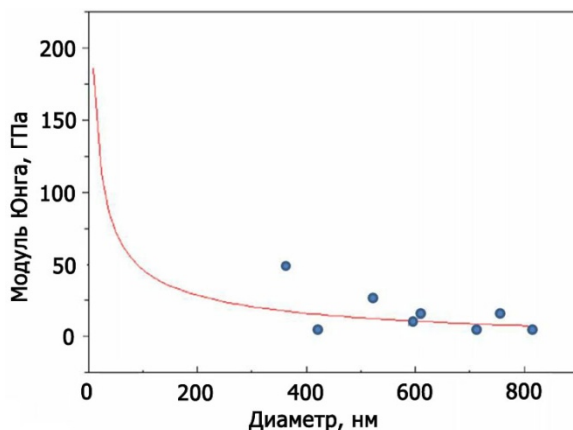


Рис. 1.2. Зависимость модуля Юнга нановолокон из полиакрилонитрила, полученных методом ЭФ. Символами представлены экспериментальные данные; сплошная линия — теоретический расчет [1].

При дальнейшем уменьшении диаметра волокон в область порядка единиц нанометров прочность продолжает расти и для одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) достигает рекордной величины среди всех известных материалов: теоретическая прочность ОСУНТ на разрыв и на изгиб составляют ~ 100 ГПа, модули Юнга, нормированные на диаметр ОСУНТ, достигают значения в ~ 1 ТПа (1000 ГПа), а модуль стенки ОСУНТ (т.е., фактически, модуль одного графенового слоя) достигает значений в интервале 4,1–5,6 ТПа [2].

Помимо диаметра волокон важным в технологическом смысле параметром является длина волокон, или отношение длины к диаметру волокон. В ряде случаев к НВ относят объекты, у которых это отношение составляет от нескольких десятков до нескольких сотен раз. Примерами таких одномерных (1D) нанообъектов являются наностержни, нанопроволоки и вис커еры. Наностержни — это, как правило, монокристаллы, у которых отношение длины к диаметру составляет несколько десятков раз. Нанопроволоки — это 1D нанообъекты, которые могут быть как монокристаллическими, так и поликристаллическими и у которых отношение длины к диаметру составляет

несколько сотен раз. Вискерами называют монокристаллические игольчатые или нитевидные кристаллы-усы, у которых отношение длины к диаметру составляет несколько десятков (до сотни) раз. В некоторых случаях классификация 1D нанобъектов по этим трем группам является условной. 1D нанобъекты синтезированы из элементов (B, C, Si, Ge, In, Sn, Pb, Sb, Bi, Se, Te, Au, Ag, Cu, Fe, Ni, Co, W, Pd), из сплавов (NiCu, NiFe, CoNiFe, CoFe, Co-Cu, Co-Ag, Fe-Ag), из оксидов (MgO, Al₂O₃, Ga₂O₃, In₂O₃, SnO₂, Sb₂O₃, Sb₂O₅, SiO₂, GeO₂, TiO₂, MnO₂, Mn₃O₄, Cu_xO, ZnO, V₂O₅, WO_x, IrO₂, BaTiO₃, BaWO₄, La_{0.5}Ba_{0.5}MnO₃, La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃), из нитридов (BN, AlN, GaN, InN, Si₃N₄, Si₂N₂O), из карбидов (Al₄C₃, BC_x, SiC, TiN), из халькогенидов (CdS, CdSe, PbS, PbSe, CuS, CuSe, ZnS, ZnSe, сульфиды Ti, Zr, Hf и др.), из полупроводниковых соединений (GaAs, InP, GaP) и др. [3].

Наиболее часто эти материалы имеют морфологию с аксиальной симметрией, т.е. в виде волокон, или стержней, но могут также быть получены в виде лент, или длинных прямоугольных параллелепипедов.

Для роста 1D объектов разработано большое число химических и физических методов – это разнообразные варианты синтеза из паровой фазы (CVD), растворные методы и др. Эти методы синтеза могут быть классифицированы по четырем категориям в зависимости от механизма роста:

- 1) анизотропный рост, задаваемый кристаллографической структурой материала;
- 2) анизотропный рост, задаваемый подложками (темплатами) с 1D морфологией;
- 3) анизотропный рост, задаваемый пересыщением или за счет использования подходящего агента, находящегося на вершине роста;
- 4) другие методы.

Важным аспектом роста 1D нанобъектов является стадия нуклеации центра кристаллизации. Несмотря на большое различие в механизмах дальнейшего роста нанобъекта эта стадия является универсальной как для синтеза из паровой фазы, так и для синтеза из растворов и характеризуется гомогенной нуклеацией атомов, ионов или молекул при достижении некоторой их концентрации. Дальнейший рост нанобъекта проходит за счет присоединения к центру нуклеации все новых компонентов, составляющих нанобъект (атомов, ионов, молекул). Степень пересыщения этих

компонентов вблизи фронта кристаллизации определяет морфологию и кристаллическое совершенство нанобъекта. Таким образом, рост 1D нанобъектов независимо от метода роста происходит путем последовательного присоединения компонентов, составляющих нанобъект (атомов, ионов, молекул). Это обстоятельство является фактором, ограничивающим скорость роста 1D нанобъектов, что является существенным и принципиальным недостатком этого подхода к росту 1D нанобъектов. Альтернативным подходом является способ, в соответствии с которым вначале формируются нановолокна прекурсора, а затем проводится их термохимическая кристаллизация. В этом подходе процесс кристаллизации прекурсора уже контролируется не диффузией, а скоростью упорядочения аморфного прекурсора. Процесс такого упорядочения является, по сути, локальным и, поэтому, имеет скорость на несколько порядков выше, чем при кристаллизации за счет последовательного встраивания составляющих элементов.

Учитывая все вышесказанное, становится ясной актуальность разработки методов получения нановолокон, в т.ч. полимерных. С одной стороны, такие волокна представляют самостоятельный интерес для различных применений, т.к. имеют улучшенные физические свойства (прочность, эластичность и др.) по сравнению с их «толстыми» аналогами. С другой стороны, нановолокна, содержащие неорганические компоненты, являются прекурсорами для получения неорганических 1D нанобъектов после их соответствующей термохимической обработки. С прикладной точки зрения получение длинномерных нановолокон является предпочтительным, поскольку позволяет организовать процесс их получения в непрерывном режиме, а также расширяет способы их дальнейшей переработки в изделие, позволяя использовать разнообразные текстильные переделы (кручение, плетение и др.). Поэтому далее рассматриваются только методы, позволяющие получать достаточно длинные нановолокна.

1.2. Методы формования длинномерных полимерных нановолокон и их краткий сравнительный анализ

Любой процесс получения волокон включает три обязательные стадии – перевод формуемого материала в вязко-текучее состояние, формование волокон и их отверждение. Вязко-текучее состояние определяет способность материала к волокнообразованию и характеризуется определенными значениями вязкости и поверхностного натяжения, согласованными между собой. Способность к волокнообразованию проявляют растворы или расплавы полимеров и смол. В разных методах формования волокон значения

вязкости и поверхностного натяжения этих материалов варьируются по-разному: за счет изменения температуры (при формовании термопластов), или концентрации (при формовании растворов полимеров или смол), или введением поверхностно активных веществ. Соответственно проводится и процесс отверждения: или за счет охлаждения ниже температуры стеклования полимера, или за счет удаления растворителя (путем его испарения или замещения).

В настоящее время разработано несколько способов формования длинных полимерных (сюда же относятся и смолы как олигомеры) нановолокон: вытягивание, темплатный синтез и электроформование.

1.2.1. Вытягивание

Этот метод состоит в том, что тонкое остриё слегка погружается при помощи микроманипулятора в каплю полимерного раствора (расплава) вблизи контактной границы (см. рис. 1.3). Затем остриё извлекается из капли со скоростью $\sim 10^{-4}$ м·с⁻¹ вытягивая за собой нановолокно. Этим методом могут быть получены нановолокна полимеров, выдерживающих большие деформации, находясь в вязко-текучем состоянии. Длина получаемых волокон определяется скоростью отверждения волокна за счет испарения растворителя (при формовании раствора полимера) или стеклования расплава (при формовании расплава полимера).

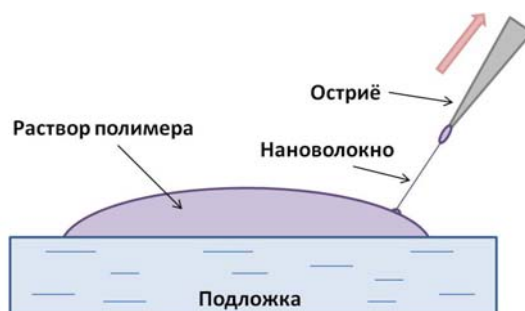


Рис. 1.3. Схематическое представление получения нановолокон полимеров методом
вытягивания

1.2.2. Темплатный метод¹ - метод нанофильер

В этом методе темплатная подложка, т.е. подложка с ориентированными 1D нанопорами, определяет направление экструзии полимера (см. рис. 1.4.). Раствор полимера продавливается через нанопористую мембрану за счет создаваемого гидростатического давления, и сформированные НВ попадают в отверждающий раствор. Диаметр НВ определяется диаметром нанопор. В качестве нанопористой мембраны используются пористые оксиды, например, анодированный оксид алюминия, или металлические фильеры с нанопорами, сформированными лазерным сверлением.

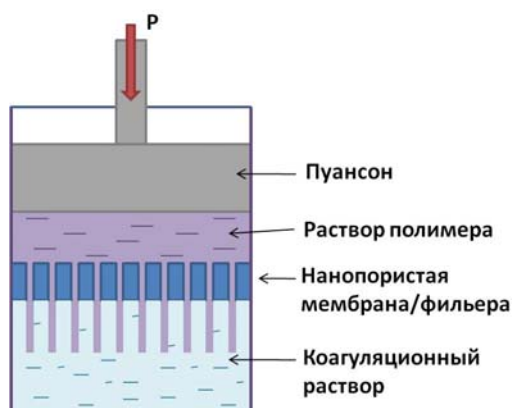


Рис. 1.4. Схема получения нановолокон полимеров темплатным методом

1.2.3. Электроформование

Электроформование (ЭФ) – это процесс, который приводит к формированию НВ в результате действия электростатических сил на электрически заряженную струю полимерного раствора или расплава. На рис. 1.5 представлена схема процесса ЭФ.

¹ Под темплатным синтезом понимают синтез на «подложке» задающей направление роста волокна. Примером такого процесса является репликация ДНК, или рост на нанотрубке-подложке, или рост нановолокон на кристаллографической ступеньке монокристалла. Здесь эти методы не рассматриваются как не удовлетворяющие критерию получения длинномерных волокон.



Рис. 1.5. Схематическое представление получения нановолокон полимеров методом электроформования

Электрическое напряжение от единиц до ста киловольт (типично: 10-60 кВ) прикладывается к раствору (расплаву) полимера, который при помощи дозатора подается через капилляр. Высокое напряжение индуцирует в растворе полимера одноименные электрические заряды, которые, в результате кулоновского электростатического взаимодействия, приводят к вытягиванию раствора полимера в тонкую струю. В процессе электростатического вытягивания полимерной струи она может претерпевать ряд последовательных расщеплений на более тонкие струи при определенном соотношении значений вязкости, поверхностного натяжения и плотности электрических зарядов (или напряженности электростатического поля) в волокне. Полученные струи отверждаются за счет испарения растворителя или в результате охлаждения, превращаясь в волокна, и под действием электростатических сил дрейфуют к заземленной подложке, имеющей противоположное значение электрического потенциала. Следует отметить, что полярность при ЭФ может быть и обратной, когда капилляр заземлен, а на осадительную подложку подается высокое напряжение. Осадительный электрод (коллектор) должен иметь хорошую электрическую проводимость, но может иметь различную форму: в виде стержня, плоскости или цилиндра, так же он может быть сплошным или в виде сетки, твердым, или жидким, стационарным, или движущимся.

Важными особенностями процесса ЭФ являются:

- 1) выбор растворителя: давление пара растворителя должно быть таким, чтобы растворитель испарялся достаточно быстро, чтобы обеспечить отверждение волокон пока они достигнут коллектора, но не слишком быстро, чтобы позволить

максимальное вытягивание волокон вплоть до нанометрового размера пока они не отвердеют;

- 2) оптимальные значения вязкости и поверхностного натяжения раствора полимера: они должны быть ни слишком большими, чтобы обеспечить образование струи, ни слишком малыми, чтобы предотвратить свободное истечение раствора полимера из форсунки-капилляра;
- 3) электрическое напряжение должно соответствовать вязкости и поверхностному натяжению раствора полимера, чтобы обеспечить формирование и поддержание струи раствора из форсунки-капилляра;
- 4) расстояние между форсункой-капилляром и осадительным электродом-подложкой не должно быть слишком маленьким, чтобы предотвратить электрический пробой, но должно быть достаточно большим, чтобы волокно успевало высохнуть пока оно достигнет коллектора.

Кроме этих параметров важными параметрами, определяющими процесс ЭФ, являются гидростатическое давление в капилляре, электропроводность и диэлектрическая проницаемость раствора полимера. Следует отметить, что процесс ЭФ еще не понят до конца и продолжаются его интенсивные исследования. Число статей, посвященных ЭФ удваивается каждый год на протяжении последних нескольких лет. Несмотря на сложность понимания и исследования физических процессов ЭФ этот метод отличается аппаратурной простотой, высокой энергетической эффективностью производства НВ, широкой универсальностью к формуемым материалам и гибкостью в управлении параметрами процесса. Все это делает процесс ЭФ привлекательным для промышленного производства НВ. Уже производятся полупромышленные установки для получения непрерывных нановолокнистых лент шириной до 3 м и более [5].

2. Процесс электроформования растворов полимеров

2.1. Введение. Основы метода ЭФ

По своему аппаратурному оформлению и характеру технологического процесса электроформование волокон (ЭФВ) является сухим бесфильтрным методом, в котором деформация исходного полимерного раствора, последующий транспорт, отверждаемых при испарении растворителя волокон, и формирование волокнистого

слоя осуществляются исключительно электрическими силами и в едином рабочем пространстве.

Прототипом ЭФВ является метод электрогидродинамического распыления жидкостей (ЭРЖ), в котором жидкость с низкой электрической проводимостью, вытекающая из дозирующего сопла, находящегося под постоянным высоким электрическим напряжением, распыляется силами отталкивания одноименных электрических зарядов на очень мелкие капли, которые затем можно осадить на противоположный электрод. Уже при первой попытке исследовать это явление в 1745 году Дж.М. Бозе обнаружил, что в определенных условиях облаку распыленных капель предшествует струйное течение. Первые патенты на получение волокон из струи раствора, вводимого в пространство с сильным электрическим полем, выданы в США в 1902 году Кули (J. F. Cooley) и Мортону (W. J. Morton) [6], но они не были реализованы из-за ограниченной прочности волокнистого слоя. Первый реальный успех был достигнут в 1930 году, когда А.Формхолс (A. Formhals) [7] предложил использовать для генерации волокон растворы полимерной смолы. В 1936 году К.Л. Нортон (C.L. Norton) [8] развил этот метод применительно к расплавам и растворам каучука и других синтетических смол. В СССР толчок к развитию и практической реализации метод ЭФВ получил в 1938 году, когда в Московском Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова (НИФХИ), в лаборатории аэрозолей, руководимой Н.А. Фуксом, его сотрудники Н.Д. Розенблюм и И.В. Петрянов-Соколов при попытке получить твердые сферические монодисперные аэрозольные частицы нитроцеллюлозы из ее раствора в ацетоне методом ЭРЖ неожиданно натолкнулись на конкурирующий режим генерации волокон, в котором истекающие из сопла, находящегося под высоким напряжением, жидкие струи вместо ожидаемого рэлеевского распада на капли при испарении растворителя успевали отверждаться, образуя прочные непрерывные волокна со стабильным поперечным сечением размером порядка нескольких микрон и менее [9].

2.2. Принципиальная схема, основные стадии и параметры, определяющие процесс электроформования полимеров

Числом и последовательностью своих основных стадий, характером происходящих на них физических превращений и аппаратурно ЭРЖ - и ЭФВ-процессы принципиально не отличаются. Единственная разница между ними состоит в

использовании в последнем процессе полимерных растворов в качестве рабочей жидкости. Однако, именно эта разница, обусловленная определенным набором их физических, в том числе особых реологических свойств и режимов дозирования, как раз и приводит к желаемым результатам: гашению капиллярных волн в образующихся заряженных жидких струях, к их устойчивости к деформационным нагрузкам и кавитации, к способности их при испарении растворителя отверждаться в достаточно прочные волокна и, в конечном счете, к образованию волокнистого слоя с регулируемыми в широком диапазоне микроструктурой и макроскопическими свойствами. На рис. 2.1 изображена типичная для этих процессов схема установки, на которой условно выделены три характерные зоны, соответствующие их основным стадиям.

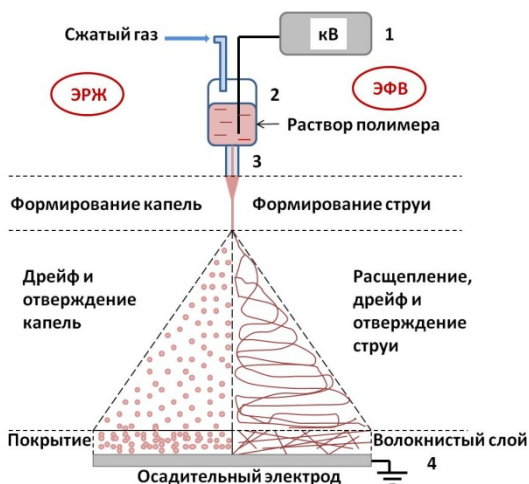


Рис. 2.1. Схема установки (адаптирована из [9]) для осуществления процессов ЭРЖ и ЭФВ: 1 - источник высокого напряжения, 2 - емкость с формовочным раствором, 3 - капиллярное дозирующее сопло, 4 - осадительный электрод

Технологические операции на этих стадиях, указанные на схеме слева, относятся к ЭРЖ-процессу, а справа – к ЭФВ-процессу. Рассмотрим эти стадии подробнее. Прядильный полимерный раствор, к которому через помещенный в него металлический электрод от источника 1 подведено регулируемое постоянное, обычно отрицательное, высокое электрическое напряжение, из емкости 2 под собственным весом или при избыточном давлении газа, жидкости, или поршня, вытекает с заданным объемным расходом через инжектирующее капиллярное сопло 3 и под действием электрических сил образует исходную непрерывную, стационарную, ускоряющуюся и утончающуюся

свободную струю, ось которой совпадает с генеральным направлением электрического поля. В результате струя формируется в виде конуса, который в зарубежной литературе называют «конусом Тэйлора» (рис. 2.2). Это первая, сравнительно легко регулируемая, стадия процесса ЭФВ, от стабильности и результатов которой зависят все остальные его стадии и, в конечном счете, желаемые свойства волокнистой продукции.

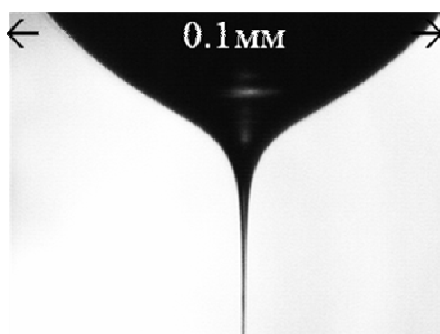


Рис. 2.2. Образование конуса Тэйлора при формировании первичной струи

Вторая стадия состоит из нескольких процессов, протекающих одновременно: пространственно-временные флуктуации объёмной плотности электрических зарядов вызывают колебания напряженности электрического поля по величине и направлению, приводящие к отклонению зарядов от направления струи. При этом, из-за значительной инерции струи, возникает гидродинамический момент сил, действующих на струю со стороны вязкой (при высоких скоростях струи) газовой среды, увеличивая это отклонение. В результате струя разворачивается поперек направления поля и под тормаживается возрастающей при этом силой сопротивления среды, образуя расталкиваемое одноименными электрическими зарядами облако в виде расширяющегося книзу конуса, ограниченного на рис. 2.1 штриховой линией и заполненного извитой струей, фотография которой приведена на рис. 2.3.



Рис. 2.3. Фотография извивающейся струи на второй стадии процесса ЭФВ

Одновременно резко интенсифицируется начавшееся еще на первой стадии процесса испарение растворителя, струя отверждается и образовавшееся волокнистое облако дрейфует во внешнем электрическом поле на осадительный электрод 4 (рис. 2.1). На этой стадии процесса возможны еще и последовательные расщепления струи на пары дочерних струй, каждая из которых может претерпеть еще последующие расщепления (рис. 2.4). Этот процесс зависит от баланса вязкости, поверхностного натяжения и плотности электрических зарядов в объеме струи.

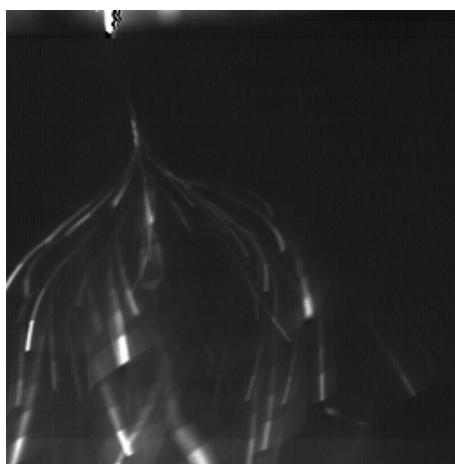


Рис. 2.4. Фотография расщепляющейся струи на второй стадии процесса ЭФВ

Следует отметить, что кроме этих двух неустойчивостей наблюдается еще один вид неустойчивости - поверхностная капиллярная неустойчивость струи, возникающая в результате конкуренции сил поверхностного натяжения и электростатических сил и приводящая к изменению морфологии поверхности струи и нарушению ее цилиндричности. В результате этого диаметр струи становится переменным, образуются перетяжки, утолщения, скручивания, а в сечении струя приобретает форму эллипсоида,

или гантели, или более сложную форму (рис. 2.5). По некоторым теоретическим моделям именно поверхностная неустойчивость приводит к расщеплению струи [10].

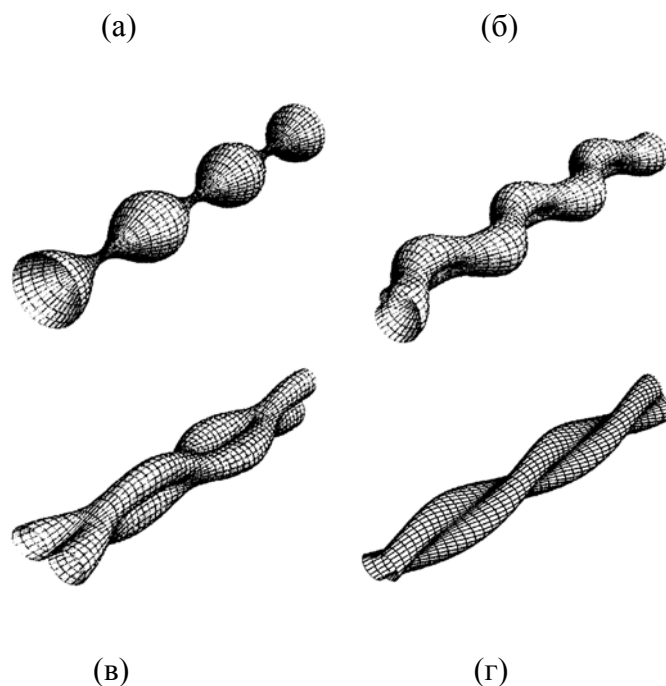


Рис. 2.5. Характерные формы струи для поверхностных возмущений синусоидального типа: а) $m=0$, б) $m=1$, в) $m=2$, г) форма струи моды $m=2$ спирального типа, где m – азимутальное волновое число. Мода $m=0$ соответствует осесимметричному возмущению, которое приводит к поперечному делению цилиндрического волокна на отдельные капли. В этом случае сечение струи на всех ее отрезках представляет собой круг разного диаметра. Все остальные моды описывают неосесимметричные возмущения, первая из которых – изгибная мода $m=1$. Поперечное сечение струи при этом типе возмущения представляет собой эксцентрик [10]

Следующая, третья стадия также состоит из двух, одновременно протекающих процессов: первого - укладки волокон на осадительный электрод параллельно его плоскости и второго - замыкающего электрическую цепь искрового газового разряда между осадительным электродом и формирующимся на нем волокнистым слоем. Следует отметить, что взаимное расположение и форму основных узлов установки можно существенно варьировать. Например, можно вводить прядильный раствор под любым углом к горизонту и даже снизу вверх. Можно осаждать волокна на произвольно расположенные, имеющие заметную кривизну и движущиеся

поверхности. Это не меняет сути рассмотренных выше стадий и их последовательности вдоль направления силовых линий электрического поля в пространстве между дозирующим прядильным раствором соплом и осадительным электродом.

Перейдем теперь к рассмотрению свойств прядильного раствора и связанных с ними управляемых и зависимых технологических параметров, определяющих свойства ЭФ материалов. Конечно, эти параметры и их критериальные комбинации могут быть строго определены лишь при адекватном теоретическом анализе протекающих на различных стадиях процесса физических превращений. Однако, некоторый, достаточно обоснованный перечень этих свойств и параметров, диапазоны их величин, взаимосвязь и качественное влияние на процесс ЭФВ могут быть выявлены на основе известных общих физических законов и накопленного значительного практического опыта. Рассмотрим с этих предварительных позиций вначале свойства прядильного раствора.

Очевидно, что деформация раствора на первой стадии ЭФВ-процесса приводит к росту его свободной поверхности. Поэтому величина коэффициента поверхностного натяжения является одним из важнейших его свойств, определяющих полезные затраты, подводимой к процессу электрической энергии. Чем ниже коэффициент поверхностного натяжения прядильного раствора, тем устойчивее жидкая струя. В результате можно снизить величину электрического напряжения на капилляре, определяющую величину электростатических сил в струе и, следовательно, легче избежать возникновения на дозирующем сопле газового разряда, подавляющего процесс. Приемлемой с этой точки зрения считается величина коэффициента поверхностного натяжения менее 0,05 Н/м, и, так как у полимерных растворов этот коэффициент, как правило, мало отличается от такового для соответствующих чистых растворителей, то, как следует из табл. 1, подходящими являются, практически, все жидкости, обычно используемые для растворения полимеров, кроме воды и диметилацетамида. Однако, при определенных условиях, последние также могут оказаться вполне приемлемыми.

Табл. 1. Физические свойства растворителей

Название растворителя	Плотность, г/см ³	Т-ра кипения, °С	Давление насыщен. пара при норм. усл., атм.	Коэфф. поверхн. натяжен., Н/м	Относит. диэлектрич. проницаемость
Углеводороды					
Бензол	0,879	80,1	0,0986	0,029	2,3
Циклогексан	0,779	81,4	0,103	0,026	2,0
Толуол	0,867	111	0,0289	0,029	2,4
Хлорированные углеводороды					
Метиленхлорид	1,326	40,0	0,461	0,028	-
1,2-Дихлорэтилен	1,255	47,7	0,263	0,026	-
Хлороформ	1,489	61,2	0,211	0,027	4,7
1,2-Дихлорэтан	1,258	83,5	0,0855	0,032	10
Трихлорэтилен	1,466	87,2	0,0766	0,029	3,4
Спирты					
Метанол	0,792	64,5	0,125	0,023	33
Этанол	0,789	78,3	0,0579	0,022	24
Пропанол	0,804	97,2	0,0197	0,024	21
Циклогексанол	0,950	161	0,0092	0,034	15
Кетоны					
Ацетон	0,791	56,2	0,237	0,023	21
Метилэтилкетон	0,805	79,5	0,101	0,024	24
Метилизобутилкетон	0,801	116	0,0197	0,024	-
Циклогексанон	0,948	156	0,0112	0,035	18
Простые эфиры					
Тетрагидрофуран	0,870	65,7	-	0,024	7,6
1,4-Диоксан	1,034	101	0,0355	0,033	2,2
Метилцеллозольв	0,966	125	0,0082	0,031	-
Сложные эфиры					
Метилацетат	0,939	56,3	0,229	0,025	6,7
Этилацетат	0,901	77,1	0,0974	0,024	6,0
Бутилацетат	0,872	88,2	0,0237	0,025	5,0
Прочие					
Вода	0,998	100	0,0303	0,072	80
Нитрометан	1,130	101	0,0171	0,037	36
Муравьиная кислота	1,220	101	0,053	0,038	57
Этилендиамин	0,898	117	-	0,042	14
Диметилформамид	0,945	153	0,0045	0,036	37
Диметилацетамид	0,955	165	-	0,052	38
Диметилсульфоксид	1,100	189	0,0005	0,043	45
Фурфурол	1,160	162	0,0018	0,044	42

Другим важнейшим свойством прядильного раствора является его динамическая вязкость. На первой стадии ЭФВ-процесса, с точки зрения его энергетики, вязкость выступает, как нежелательный фактор, увеличивающий потери энергии на преодоление внутреннего трения в жидкой струе, однако, со всех других позиций - это не только положительный, но, в ряде случаев, существенный и даже решающий фактор для достижения желаемого результата. Во-первых, увеличенной вязкости соответствует более высокая концентрация полимера и, следовательно, большая весовая производительность процесса. Во-вторых, вязкость гасит капиллярные волны, разрушающие жидкую струю, и повышает ее устойчивость. И, наконец, в-третьих, через молекулярные массу и структуру полимера вязкость прядильного раствора связана с его реологическими и прочностными свойствами и способностью противостоять деформационным нагрузкам и кавитации. В процессе ЭФ обычно используют растворы полимеров с молекулярной массой последних порядка нескольких десятков или сотен тысяч, весовой концентрацией до 20% и соответствующей динамической вязкостью от 0,05 до 1 Па·с, однако, для некоторых низкомолекулярных полимеров, возможны более высокие весовые концентрации, а для высокомолекулярных - более низкие вязкости.

Не менее важным и наиболее однозначно влияющим на процесс ЭФ свойством прядильного раствора является его удельная объемная электропроводность. Очевидное принципиальное ограничение для нее имеется только снизу и определяется временем релаксации в растворе свободных электрических зарядов под действием внешнего электрического поля. Чтобы не тормозить первую стадию процесса, это время не должно превышать такового для деформации жидкой струи под действием электрических сил. Чем быстрее или интенсивнее требуется проводить деформацию, тем выше должна быть электропроводность прядильного раствора. В процессе ЭФВ обычно она имеет довольно широкий диапазон - от 10^{-6} до 10^{-2} Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$, где верхний предел ограничен порогом возникновения газового разряда со струи, нарушающего ее устойчивость. Электропроводность сильно влияет и на вторую стадию процесса ЭФВ. С ее ростом увеличивается вероятность и число последовательных расщеплений дрейфующей, но еще не полностью отвержденной струи, и, соответственно, эффективная скорость волокнообразования, то есть, в конечном счете, производительность процесса ЭФ. Электропроводность прядильного раствора можно

регулировать двумя путями - сравнительно малыми добавками ионогенных веществ, если полимер и растворитель достаточно чистые, или их очисткой, если они сильно загрязнены такими веществами. Природа этих носителей электрических зарядов в данном случае не играет существенной роли. С электропроводностью связано и другое свойство прядильного раствора –его относительная диэлектрическая проницаемость, обычно мало отличающаяся от таковой для используемого в нем растворителя. Чем меньше эта величина, тем меньше ослабление электрического поля внутри формируемой жидкой струи и тем быстрее в ней происходит перенос электрических зарядов. С другой стороны, из-за уменьшения полярности молекул растворителя падает степень диссоциации в нем ионногенных веществ и, соответственно, – его электропроводность. Поэтому лучшими для прядильного раствора оказались промежуточные значения относительной диэлектрической проницаемости – от 5 до 30, а в пределе – не более 100 (см. табл. 1).

Важную роль в процессе ЭФВ играют термодинамические свойства прядильного раствора. Здесь мы ограничимся только двумя из этих свойств – температурой кипения при нормальном давлении и упругостью насыщенного пара при нормальной температуре, которые, практически, не отличаются от таковых для образующих прядильный раствор чистых растворителей и хорошо коррелируют со скоростью их испарения и временем отверждения жидкой струи. Опыт показывает, что при нормальных условиях наиболее удобным является диапазон температур кипения от 50 до 120°C и относительной упругости насыщенного пара от 0,02 до 0,2 (см. табл. 1). При таких свойствах прядильного раствора отверждение жидкой струи начинается на расстоянии от инжектирующего сопла не менее 3 см и заканчивается на расстоянии от него не более 30 см, то есть в пределах второй стадии процесса ЭФ, где струя уже успела развернуться перпендикулярно направлению внешнего электрического поля, но еще не достигла осадительного электрода. При меньших значениях температур кипения или больших упругостях насыщенного пара отверждение струи начинается уже на первой стадии процесса ЭФ. В результате струя не успевает сформироваться, и возможно даже высыхание раствора на срезе сопла. В противоположном случае, осадительного электрода достигают невысохшие волокна. При этом ухудшается микроструктура волокнистого слоя, и возникает ряд иных нарушений нормального режима процесса. Однако, применением специальных мер, (например, обдув сопла

парами растворителя), указанный выше диапазон температур кипения рабочих жидкостей и упругостей насыщенного пара может быть существенно расширен.

Рассмотрим теперь задаваемые и зависящие от них технологические параметры процесса ЭФВ. Из первых главными являются геометрия межэлектродного пространства и объемный расход прядильного раствора, а из вторых - электрическое напряжение на инжектирующем сопле, электрический ток между электродами, скорость волокнообразования и время разгона первичной струи. Геометрия межэлектродного пространства определяется конструкцией установки и должна обеспечивать безопасный и устойчивый технологический процесс на всех рассмотренных выше стадиях. Для этого необходимо, чтобы расстояние между электродами с некоторым регулируемым запасом включало размеры зон двух первых стадий. Расстояние до ограничивающих установку стенок также должно быть достаточным большим, чтобы избежать осаждения на них волокон и предотвратить электрический пробой. Обычно расстояние между электродами варьируют от 20 до 50 см, а расстояние от электродов до стенок - от 50 см и более, а сами стенки электрически изолируют.

Объемный расход прядильного раствора, определяющий производительность процесса ЭФВ, можно менять в значительных пределах. Нижний предел ограничен, главным образом, требованием стабильности дозирования через тонкий капилляр, а верхний - временем отверждения волокон, то есть скоростью испарения растворителя и расстоянием между электродами. Освоенный на практике диапазон объемного расхода составляет $0,03-1 \text{ см}^3/\text{мин}$ на одно инжектирующее сопло (в некоторых конструкциях инжекторов прядильного раствора объемный расход достигает $100 \text{ см}^3/\text{мин}$).

Электрическое напряжение на инжектирующем сопле регулировать просто, но его нельзя выбирать и изменять в процессе ЭФВ произвольно. Дело в том, что для любого, не слишком большого объемного расхода прядильного раствора, существует довольно узкий диапазон значений этого напряжения, только внутри которого формируемая на первой стадии процесса жидкая струя сохраняет свою стационарность. Нижний уровень и ширина этого диапазона зависят от коэффициента поверхностного натяжения, электропроводности, объемного расхода раствора, расстояния между электродами и их конфигурации. Например, для изображенной на

рис. 2.1 установки с единичным соплом и межэлектродным расстоянием 30 см при объемном расходе, электропроводности и коэффициенте поверхностного натяжения раствора соответственно $0,3 \text{ см}^3/\text{мин}$, $10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ и $0,03 \text{ Н/м}$ стационарная струя существует в диапазоне напряжений на сопле от 22 до 28 кВ. Для других комбинаций этих задаваемых параметров и свойств раствора нижний уровень диапазона напряжений, обеспечивающего стационарность струи, может оказаться в несколько раз больше, а относительная ширина его может изменяться от 5 до 40% от нижнего уровня. Так на промышленных установках с множеством дозирующих сопел нижний уровень этого диапазона напряжений достигает 80-120 кВ.

Электрический ток также относится к зависимым технологическим параметрам процесса ЭФВ. Его вообще нельзя установить и изменить произвольно. Он есть следствие всех выше перечисленных параметров и свойств. Однако контроль его необходим по целому ряду причин. Во-первых, он входит в энергетический баланс процесса. Во-вторых, его отношение к объемному расходу прядильного раствора есть мера объемной плотности электрического заряда в первичной струе, а, следовательно, и ее способности к расщеплению. В-третьих, его плотность на осадительном электроде влияет на формирование волокнистого слоя, а, следовательно, на остаточный заряд и фильтрующие свойства последнего. И, наконец, он включает в себя все паразитные токи газовых разрядов и утечек через изоляцию и тем самым свидетельствует о состоянии оборудования. Величина тока нормального процесса ЭФВ зависит линейно от объемного расхода раствора, но гораздо сильнее - от напряжения на сопле и может изменяться в широких пределах - от 0,1 до 5 мкА на одно инжектирующее сопло (для некоторых конструкций инжекторов прядильного раствора электрический ток достигает 50 мкА и более).

Другой зависимый технологический параметр процесса ЭФВ это эффективная линейная скорость волокнообразования, выражаемая как суммарная длина всех волокон, накапливаемых на осадительном электроде в единицу времени. В отсутствие расщеплений первичной струи эта величина равна достигнутой ею максимальной скорости на первой стадии процесса. Вряд ли она может быть больше, чем скорость звука в окружающем струю воздухе. Однако, ее эффективные значения на промышленных установках составляют сотни м/с, зачастую превышая звуковую (а в некоторых случаях достигают даже нескольких км/с) за счет расщепления первичной

струи, поскольку эффективная скорость волокнообразования суммирует скорости всех ее дочерних струй.

Третий зависимый технологический параметр процесса ЭФВ носит критериальный характер. Это время разгона первичных струй и обратная ему величина, равная продольному градиенту их осредненной по поперечному сечению линейной скорости, обычно называемая в технике формования волокон скоростью деформации. Значения последней на масштабе первой стадии процесса ЭФВ составляют величины $10^2 - 10^3$, но на отдельных участках струи могут достигать 10^4 с^{-1} и более. В заключение, отметим, что оптимальный подбор всех рассмотренных выше свойств прядильного раствора и технологических параметров процесса ЭФВ является исследовательской задачей в каждом конкретном случае.

Изложенное качественное рассмотрение представляет лишь общую и весьма приближенную картину процесса ЭФВ - его основных стадий, происходящих в нем физических превращений, перечня и роли определяющих его условий и технологических параметров, порядка их величин и взаимосвязи последних. Для более глубокого анализа существа, технологических и производственных возможностей этого процесса и, в конечном счете, для его успешной практической реализации и эффективного им управления требуются знания механизмов составляющих его физических процессов и их адекватное теоретическое описание. Несколько подробнее эти вопросы рассмотрены ниже.

2.3. Электрогидродинамика процесса электроформования полимеров

Под термином электрогидродинамика процесса ЭФ подразумевается ряд центральных для его теоретического описания взаимосвязанных задач о формировании из прядильного раствора под действием электрических сил тонких струй, способных к последующему отверждению в микроволокна. Для этой цели в процессах ЭФ обычно используют довольно разбавленные растворы полимеров с не очень высокой молекулярной массой. Поэтому, поставленные здесь расчетные задачи, следует решать в рамках теоретических методов нестационарной электрогидродинамики свободных струй вязкой капельной жидкости с конечной электропроводностью, а в качестве адекватной базы должны использоваться результаты соответствующих решений замкнутой системы уравнений Навье-Стокса и

Максвелла (без магнитной части). Однако, в настоящее время не только отсутствуют методы решения такой системы и ее гидродинамических компонент, но даже нет единой достаточно обоснованной позиции в выборе граничных условий на поверхности свободных струй, и, таким образом, для теоретического анализа и описания процесса их формирования из прядильного раствора остаются лишь два известных подхода - приближенное физическое моделирование и расчеты на ЭВМ.

2.3.1. Условия существования стационарной первичной струи

Впервые условия существования стационарной струи были отчетливо сформулированы и найдены в работе [11]. Ее авторы предложили для этого две взаимно дополняющие приближенные теоретические модели. В первой из них капельная ньютоновская жидкость с плотностью ρ , вязкостью η , относительной диэлектрической проницаемостью ϵ и удельной объемной электропроводностью γ вытекает с объемным расходом Q из нижнего конца вертикально расположенного металлического капиллярного сопла внешним радиусом r_c в пространство с однородным внешним электрическим полем напряженностью E . Достигнув некоторого максимального объема V_k , капли жидкости будут отрываться от капилляра с периодом:

$$(1) \quad t_1 = V_k/Q,$$

сохраняя некоторое время жидкую перемычку, обрыв которой будет происходить при смещении капли на величину ее радиуса. Если пренебречь противодействующими электрической и капиллярной силами, а для силы вязкости принять приближение Стокса, то уравнение движения капли будет иметь вид:

$$(2) \quad m(dU/dt) = mg - ar_c\eta U, \quad U(0) = 0,$$

где U - скорость капли, m - ее масса и a - константа порядка π . Тогда при $\eta > 0,1$ Па·с, $r_c < 2$ мм, что соблюдается в промышленном ЭФВ-процессе, и $t_1 > 10^{-3}$ с скорость капли можно считать стационарной, а для времени жизни перемычки получается выражение:

$$(3) \quad t_2 = r_k/U = ar_k r_c \eta / mg,$$

где r_k – радиус капли максимального объема V_k (в сферическом приближении).

Непрерывная стационарная струя устанавливается, когда это время равно периоду отрыва капель, т.е. они не успевают разделиться. Составив баланс сил на нижнем срезе сопла - электрической (4), гравитационной (5) и поверхностной (6):

$$(4) \quad F_э = 9/16 E^2 r_k^2$$

$$(5) \quad F_г = 4/3 \pi r_k^3 \rho g$$

$$(6) \quad F_п = 2 \pi a \gamma_c ,$$

при соблюдении которого наступает отрыв капли, можно получить следующую систему уравнений, описывающих условия перехода капельного течения в стационарную струю:

$$(7) \quad \begin{cases} F_э + F_г = F_п \\ t_1 = t_2 \end{cases}$$

Таким образом, в первой теоретической модели, кроме коэффициента поверхностного натяжения, плотности и вязкости жидкости, хоть как-то, но учитывается влияние ее объемной удельной электропроводности и относительной диэлектрической проницаемости.

Во второй модели условие существования стационарной струи капельной вязкой жидкости [11] связывается с нарушением равновесия давлений на поверхности нижнего конца еще не оторвавшейся от сопла заряженной сферической капли. Если в результате непрерывной подпитки капля достигла радиуса r' , при котором в точке z на рис. 2.6 наступает баланс электрического $P_э$, гравитационного $P_г$ и поверхностного $P_п$ давлений, так что

$$(8) \quad P_г + P_э = P_п,$$

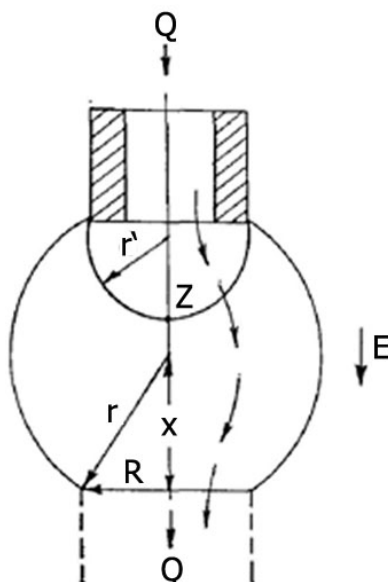


Рис. 2.6. Схема к расчету условий существования стационарной струи

то при дальнейшем рост капли точка r расплывется в окружность радиусом $R = (r^2 - x^2)^{1/2}$, и через каплю с таким отверстием, как через канал высотой $2r$, под действием гидростатического давления $2gr\rho$ потечет стационарный поток жидкости с объемным расходом

$$(9) \quad Q = \rho g (r^2 - x^2)^2 / b\eta,$$

где константа $3 \leq b \leq 8$ учитывает отличие профиля скорости течения от пуазейлевского.

2.3.2 Механизм формирования струи прядильного раствора на первой стадии процесса ЭФВ

При малых объемных расходах и небольшой вязкости жидкости струя начинается из нижнего конца висящей на нижнем срезе сопла полусферической или полуэллипсоидной капли. При увеличении объемного расхода капля вырождается, и начало струи отдалается от сопла. На первой стадии процесса ЭФВ разгон жидкости в стационарной струе обеспечивается преимущественно нормальной к ее поверхности силой отталкивания накачиваемых внешним электрическим полем избыточных зарядов, которая по длине струи растет быстрее, чем противодействующая ей капиллярная сила. При этом радиус струи и скорость жидкости асимптотически стремятся к независимым от вязкости конечным пределам, и примерно половина электрической энергии тратится на преодоление силы внутреннего трения. Расстояние

от сопла, на котором достигается заданная скорость жидкости и необходимое для этого время, возрастают с вязкостью линейно.

2.3.3. Факторы, определяющие диаметр волокон при ЭФ

Определение радиуса волокон в процессе ЭФ требует решения системы уравнений газогидроэлектродинамики. Эта задача крайне сложная и точное ее решение в общем аналитическом виде до сих пор не найдено. Поэтому в каждом конкретном случае или используют численные расчеты, или параметры процесса ЭФ определяют экспериментально. Оптимизация технологических параметров процесса ЭФ для каждого типа полимера и для каждой геометрии установки является самостоятельной научно-исследовательской работой, для которой большое значение имеют несложные зависимости между различными параметрами процесса и их влияние на получаемые волокна, в частности на их радиус. Несмотря на приближенный характер этих зависимостей, они позволяют существенно сократить процесс оптимизации режимов ЭФ. Кратко рассмотрим факторы, влияющие на диаметр получаемых волокон.

В приближении ньютоновской жидкости радиус струи r определяется выражением [12, 13]:

$$(10) \quad r = (\rho Q^3 / 2\pi^2 IU)^{1/4}.$$

Здесь ρ – плотность жидкости, Q – объемный расход жидкости через капилляр, $U=U(z)$ – потенциал точке z , отсчитываемый от среза капилляра, I – электрический ток, переносимый струей. Потенциал в точке z определяется напряженностью электрического поля E : $U(z)=Ez$. Подставляя это выражение в (10), получаем асимптотическую зависимость радиуса струи от расстояния от капилляра:

$$(11) \quad r \sim z^{-1/4}$$

Учет вязкости жидкости дает более точное выражение, которое асимптотически совпадает с предыдущим выражением [14]:

$$(12) \quad r \sim z^{-\alpha},$$

здесь $\alpha=1/2m/(m-2)$, где $m>2$ – индекс текучести полимера (обратно пропорционален вязкости).

Выражения (11) и (12) позволяют качественно оценить уменьшение радиуса струи по мере удаления от среза капилляра в предположении отсутствия испарения растворителя.

Струя раствора переносит электрический ток, величина которого определяется выражением [15]:

$$(13) \quad I = kE(\pi\lambda\varepsilon_0r_0Q)^{1/2},$$

где безразмерная константа $k \sim 2-6$, E – напряженность однородного электрического поля, λ – проводимость жидкости, ε_0 – диэлектрическая постоянная, r_0 – радиус капилляра. Подставляя это выражение в (10) получаем следующую зависимость радиуса струи от технологических параметров:

$$(14) \quad r \sim Q^{5/8} / (E^{1/2}\lambda^{1/8})$$

Из этого соотношения видно, что радиус струи слабо зависит от проводимости, но зависит от напряженности электрического поля и массового расхода жидкости (формовочного раствора). Напряженность электрического поля не может повышаться неограниченно, т.к. это приведет к коронному разряду или электрическому пробое. Поэтому задача получения сверхтонких волокон - нановолокон является задачей малых и точно дозируемых расходов формовочного раствора.

Испарение растворителя приводит к дополнительному уменьшению диаметра струи. Если предположить, что испарение происходит преимущественно после вытяжки струи, то из условий сохранения объема и массы можно найти радиус волокна r_f , получающегося из струи радиуса r после полного испарения растворителя [16]:

$$(15) \quad r_f = r\sqrt{c/(\delta+c(1-\delta))},$$

где c – массовая концентрация полимера в растворе, $\delta = p_n/p_p$, p_n и p_p – плотности полимера и растворителя соответственно. При типичной для ЭФВ 10% концентрации полимера и $\delta \sim 1$ радиус струи уменьшается в три раза после испарения растворителя.

Подставляя в (15) выражение (10) для радиуса струи, получаем:

$$(16) \quad r_f = (\rho Q^3/2\pi^2IU)^{1/4} \sqrt{c/(\delta+c(1-\delta))} \quad \text{или}$$

$$(17) \quad r_f \sim c^{1/2} Q^{5/8} U^{-1/2}$$

Таким образом, к уменьшению диаметра струи, наряду с ростом потенциала U и падением расхода Q , приводит также снижение концентрации c полимера в растворе. Однако следует иметь в виду, что концентрацию полимера в формовочном растворе нельзя делать сколь угодно малой, поскольку вязкость раствора снизится и вместо процесса ЭФВ будет проходить процесс электрораспыления жидкости. Учитывая высказанные ограничения можно сформулировать рекомендации для получения нановолокон: использовать высокомолекулярные полимеры, снизить концентрацию полимера в формовочном растворе, снизить массовый расход раствора в процессе ЭФ, повысить электрическое напряжение.

2.3.4. Расщепление первичной струи на дочерние

В типичных для процесса ЭФВ условиях стационарная струя прядильного раствора на некотором расстоянии от сопла становится поперечно неустойчивой, уплощается и после разворота поперек силовых линий внешнего электрического поля, в конце концов, расщепляется вдоль своей оси на две примерно равные по объему струи, каждая из которых вновь расщепляется на две и так далее до тех пор, пока капиллярное давление на поверхности дочерних струй n -ного поколения не компенсирует электростатические силы, или струя при испарении растворителя не превратится в твердое волокно. Расщепление первичной струи прядильного раствора интенсифицирует процесс ЭФВ и существенно влияет на свойства конечного материала. В качестве необходимого для этого условия принято превышение электрического давления на поверхности струи над капиллярным:

$$(18) \quad E/8\pi > \alpha/r .$$

Расщепление струи носит случайный характер (рис. 2.7.) и сопровождается перераспределением электрических зарядов вдоль образующихся дочерних струй, поэтому результирующая картина этого процесса, как следует из рис. 2.8, далека от идеальной, и вместо ветвящегося дерева напоминает скорее расчес жгута, в котором дочерние струи расщеплены не полностью и образуют случайно расположенные петли и узлы. В таком расщепленном виде заряженные струи отверждаются, дрейфуя во внешнем электрическом поле к осадительному электроду. Длина нерасщепленных

участков образовавшихся волокон обычно мала по сравнению с расщепленными, поэтому в микромасштабе они являются довольно редко наблюдаемым объектом.

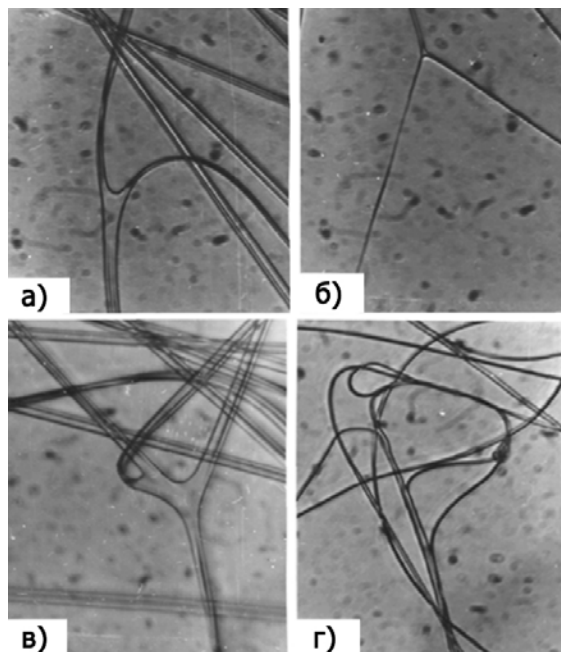


Рис. 2.7. Картина расщепления струй: а) расщепление на две неодинаковые струи, б) расщепление на две примерно одинаковые струи, в) двойное расщепление, г) трехкратное расщепление

Расщепление струй прядильного раствора является очень важной характерной компонентой процесса ЭФВ. Во-первых, оно позволяет формировать волокна при меньших инерционных и деформационных нагрузках и, соответственно, при меньших энергетических затратах, чем при одномерном ускорении единичной струи. Во-вторых, расщепление активно формирует спектр диаметров генерируемых волокон, а, следовательно, и свойства получаемых волокнистых материалов, и может служить эффективным средством управления этими свойствами. Рассмотрим эти моменты подробнее. Вначале о спектре диаметров генерируемых волокон, который формируется в результате конкуренции идущих одновременно процессов расщепления и отверждения струи прядильного раствора. Здесь возможны два предельных случая. Первый, когда лимитирующей стадией является испарение растворителя. В этом случае процесс расщепления успевает пройти до конца, т.е. до тех пор, пока силы поверхностного натяжения не скомпенсируют электрические. При этом образуются, практически, монодисперсные волокна. Если лимитирующей является скорость расщепления, например, при использовании легко летучих растворителей, то исходная

струя остается не расщепившись. При этом также образуются, практически, монодисперсные волокна, но большего радиуса. Если скорости расщепления струи и испарения растворителя соизмеримы, то в указанных нижнем и верхнем пределах радиусов образуются полидисперсные волокна со сплошным спектром, что соответствует реальным серийным волокнистым материалам.

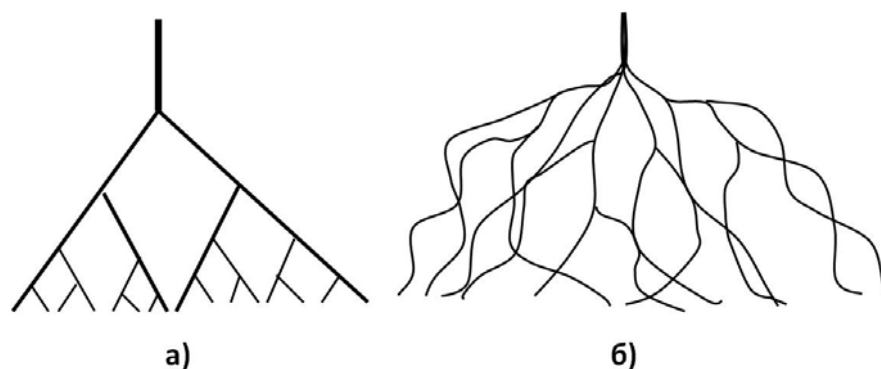


Рис. 2.8. Характер последовательных расщеплений струи раствора:

а) идеальный, б) реальный

2.4. Электрогазодинамика процесса ЭФ

Под термином электрогазодинамика процесса ЭФ следует понимать следующие процессы: дрейф в межэлектродном пространстве отверждающихся жидких нитей прядильного раствора, влияние их зарядов на напряженность электрического поля вблизи сопла и на вольтамперную характеристику процесса ЭФВ, формирование на осадительном электроде волокнистого слоя и, наконец, влияние сопровождающих эти стадии коронного и искрового газовых разрядов.

2.4.1. Коронный разряд с первичной струи

Очевидно, что коронный разряд с поверхности формируемой первичной струи прядильного раствора является нежелательным, так как при прочих равных условиях может привести к уменьшению в ней концентрации электрических зарядов и, следовательно, к снижению движущей процесс ЭФ пондеромоторной силы. Кроме того, образуя в межэлектродном пространстве сравнительно малоподвижные газовые ионы, коронный разряд ослабляет внешнее электрическое поле и создает паразитный для процесса ЭФВ ток утечки. Критические условия для возникновения коронного

разряда на поверхности цилиндрического электрода радиусом $r < 100$ мкм при нормальных условиях в воздухе описываются эмпирической формулой Пика, которая в системе единиц СГС имеет следующий вид:

$$(19) \quad E_{кр} = Ar^{1/2}, \quad A = 31,1$$

Расчеты показывают, что при движении струи вдоль силовых линий электрического поля, даже явно завышенный верхний предел для тока коронного разряда является слишком малым, чтобы заметно влиять на формирование первичной струи прядильного раствора. Причиной является гораздо большая скорость и соответственно меньшее время конвективного переноса зарядов в струе по сравнению с таковыми для газовых ионов, дрейфующих во внешней зоне коронного разряда. Однако положение коренным образом меняется, когда струя разворачивается поперек силовых линий внешнего поля, перестает ускоряться и движется как целое, расщепляясь на множество дочерних. В этом случае времени может оказаться достаточно, чтобы заметная часть зарядов жидкости или возникающей из нее твердой фазы образовала при коронном разряде параллельный основному электрическому току процесса ЭФВ, переносимому волокнами, сравнимый с ним ток, обусловленный воздушными ионами. Хотя расчеты, выполненные для воздуха, показывают, что для всех вариантов процесса ЭФ напряженность электрического поля на поверхности струи не достигает критического значения при котором возникает коронный разряд, нет достаточных оснований считать эту оценку надежной, так как в ней использовалась формула Пика для металлических проводов, в то время как мы имеем дело с жидкой нитью, окруженной парами испаряющегося растворителя. Молекулы подавляющего большинства используемых в процессах ЭФВ растворителей имеют потенциалы ионизации заметно меньшие, чем молекулы азота и кислорода, а, следовательно, меньшими будут и соответствующие значения критической напряженности поля. Коронный разряд действительно наблюдается при ЭФ с высоким электрическим потенциалом (~100 кВ). На рис. 2.9. приведена фотография волокна с коронным разрядом. Таким образом, при расчетах скорости дрейфа в межэлектродном пространстве отверждающихся в волокна жидких нитей прядильного раствора и влиянии их зарядов на напряженность электрического поля вблизи сопла и на вольтамперную характеристику процесса ЭФВ - необходимо учитывать возможность коронного разряда.

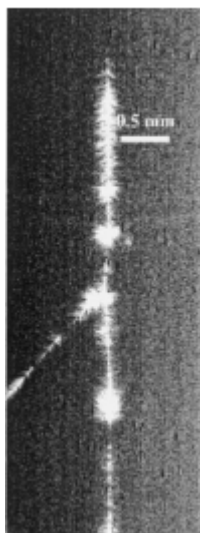


Рис. 2.9. Фотография участка волокна с электрическим коронным разрядом

2.4.2. Роль пространственного электрического заряда

Пространственный электрический заряд дрейфующий под действием силы электрического поля к осадительному электроду жидких нитей и образующихся из них твердых волокон играет в процессе ЭФВ двоякую роль. Его собственное электрическое поле, складываясь с внешним, во-первых, влияет на скорость дрейфа жидких нитей и, следовательно, на их тепломассообмен со средой и, в конечном счете, на скорость их отверждения. Во-вторых, это поле ослабляет величину такового вблизи дозирующего сопла, то есть в зоне формирования первичной струи прядильного раствора, и для компенсации этого эффекта требуется соответствующее увеличение напряжения на сопле. Роль пространственного заряда в процессе ЭФВ полностью идентична таковой во внешней области униполярного коронного разряда. Отличие может быть только в электрической подвижности носителей заряда.

2.4.3. Вольтамперная характеристика

Рассмотренные в разделах 2.3 и 2.4 электрогидродинамические и электрогазодинамические компоненты механизма процесса ЭФВ позволяют сконструировать для него важную в практическом плане обобщенную вольтамперную характеристику - функцию $I(V)$. Единственное формальное неудобство, как и в случае вольтамперной характеристики коронного разряда, состоит в невозможности получить

выражение для тока процесса в явном виде. Однако, если сделать несколько приемлемых допущений, то можно получить приближенную вольтамперную характеристику (рис. 2.10):

$$(20) \quad I \sim V^2$$

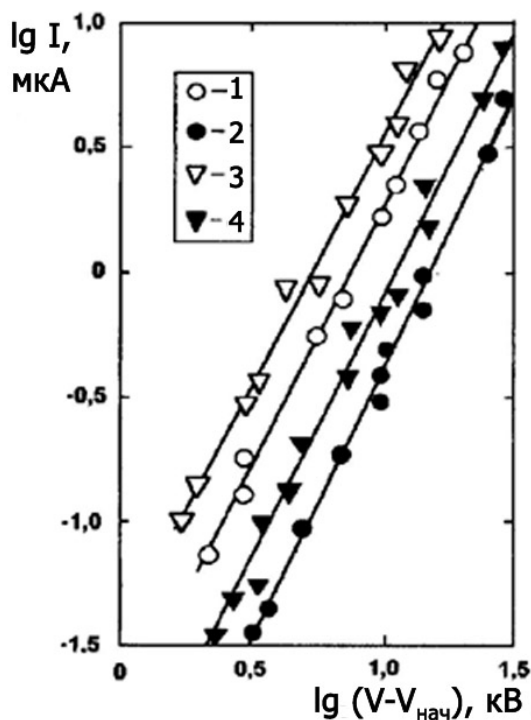


Рис. 2.10. Экспериментальные вольтамперные характеристики ЭФВ-процесса: 1 - перхлорвиниловая смола в дихлорэтано, подача сверху, 2 - то же, но подача снизу, 3 - фенольная смола с поливинилбутиралем, подача сверху, 4 - то же, но подача снизу, $V_{нач}$ - напряжение начала процесса

2.4.4. Образование волокнистого слоя

Механизм формирования волокнистого слоя является электрогазо-динамическим. По сравнению с другими предшествующими стадиями процесса ЭФВ, рассматриваемая стадия является наиболее трудно осуществимой, воспроизводимой и управляемой. В то же время, эта стадия является решающей, так как именно в ней должны обеспечиваться заданные свойства конечной продукции процесса ЭФВ - волокнистых материалов различного назначения. Следует констатировать, что механизм формирования волокнистого слоя, определяющий возможности и

эффективность этой технологии, остается мало изученным. Главной причиной такого положения является сложность происходящих при этом явлений и несовершенство необходимой для их теоретического описания общей фундаментальной базы: теории и механизма самостоятельного электрического газового разряда в тонкослойных пористых материалах.

Сформулируем, вначале, самые основные требования к получаемому волокнистому материалу, ибо они определяют как условия, так и механизмы его формирования. Для подавляющего большинства применений волокнистых материалов таких требований два: однородность их микроструктуры и равномерность по толщине. Для волокнистых структур с двумерным беспорядком, каковыми являются материалы, получаемые в процессе ЭФ, например, фильтрующие материалы, первое требование сводится, в основном, к минимально возможной вариации расстояний между волокнами в элементарном слое, к отсутствию их слипания и образования узлов с повышенной плотностью упаковки, а также к воспроизводимости статистических характеристик микроструктуры и плотности упаковки волокон по всей поверхности образца. Второе требование – очевидно. Все остальные требования к волокнистому материалу, такие как толщина, средняя плотность упаковки, спектр диаметров волокон, прочность, проницаемость и др., определяющие качество и сферы применения материала, являются дополнительными.

Все получаемые в процессе ЭФВ полимерные волокнистые материалы являются хорошими диэлектриками с четко выраженной анизотропией. Их удельная объемная электропроводность вдоль слоя порядка таковой для волокнообразующего полимера, умноженной еще на плотность упаковки волокон, и составляет обычно величину менее $10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а поперек слоя, из-за ограниченной площади контакта волокон, - не менее чем еще на несколько порядков ниже. Это, с одной стороны, позволяет получать на осадительном электроде сильно прижатые электрическими силами прочные волокнистые слои, а с другой, - позволяет удерживать при их длительном хранении остаточный электрический заряд, обеспечивающий им в течение нескольких часов последующей эксплуатации (например, в респираторах одноразового действия) повышенные фильтрующие свойства.

Рассмотрим теперь подробно процесс образования такого волокнистого слоя на осадительном электроде. Очевидно, что накопление на осадительном электроде

заряженных непроводящих волокон приводит к изменению характера распределения напряженности электрического поля и потенциала между электродами. Напряженность поля в накапливаемом слое растет, а во всем остальном межэлектродном пространстве падает. Соответственно возрастает и приходящаяся на этот слой доля общей разности потенциалов. При его неограниченном накоплении из-за порогового характера процесса ЭФВ последний должен был бы, в конце концов, прекратиться. Тем не менее, опыт и простые оценки показывают, что он продолжается в течение времени во много раз большего, чем необходимо для накопления на осадительном электроде запирающего заряда. При этом отчетливо прослушиваются, а в темноте легко наблюдаются случайно распределенные по времени и поверхности волокнистого слоя искровые газовые разряды, замыкающие электрическую цепь процесса ЭФ и поддерживающие в нем зарядовый баланс. Подобный механизм переноса электрических зарядов типичен для многих процессов электронно-ионной технологии с применением высоких напряжений: ионного травления, электрофильтрации, нанесения защитных и декоративных покрытий в электрическом поле, электрофлокирования, электросепарации порошковых материалов и др. Во всех этих процессах первопричиной разрядов является наличие или накопление на осадительных электродах сравнительно рыхлых или пористых слоев материалов с высоким удельным электрическим сопротивлением. Однако, повышение тем или иным способом проводимости осажденных волокон неизбежно приводит к перезарядке осажденного слоя, что сразу же приводит к вздутию и разлохмачиванию этого слоя. Отдельные пряди волокон слоя приподнимаются и вытягиваются навстречу дрейфующим, спутываются с ними и вновь прижимаются к слою. Приподнятые пряди генерируют обратную корону, разряжающую дрейфующие навстречу волокна, сгустки которых втягиваются поляризационными силами в зоны с повышенной напряженностью поля и осаждаются на выступающих кромках оборудования и даже на инжекторы прядильного раствора, образуя во всем пространстве установки волокнистую структуру типа паутины. Одним словом, нарушаются, отмеченные выше, основные требования к качеству волокнистого материала: микроструктура самой волокнистой продукции резко ухудшается, возникает и нарастает ее макронеоднородность по толщине. Для непроводящих волокон подобные осложнения процесса ЭФВ становятся заметными лишь в сравнительно толстых слоях, прочность которых уже достаточна для съема готовой продукции с осадительных электродов без повреждений, а необходимая, в тех или иных изделиях большая толщина, достигается

соответствующим числом слоев. Таким образом, импульсный искровой механизм переноса электрического заряда от волокнистого слоя на осадительный электрод остается, по-видимому, единственно возможным способом обеспечения нормального технологического режима в процессе ЭФВ, а понимание этого механизма и эффективное управление им является необходимым условием обеспечения высокого качества его волокнистой продукции.

Механизм переноса электрических зарядов в накапливаемом на осадительном электроде волокнистом слое и характер развития разрядов во времени вызывает целый ряд практически важных для процесса ЭФВ последствий. Во-первых, необходимо, чтобы электрическое сопротивление волокнистого слоя было бы больше, чем для процесса в целом, а последнее обычно составляет величину не менее 10^{10} Ом на 1 м^2 рабочей площади осадительного электрода. Иначе нормальный для процесса ЭФВ импульсный режим разряда волокон подменяется омической перезарядкой на электроде, разрядкой их в межэлектродном пространстве ионами обратной короны и сопровождается описанными выше нарушениями однородности микро- и макроструктуры слоя. Это накладывает определенные требования к полноте высыхания волокон и вызывает ограничения на содержание примесей в исходном полимере и растворителе, повышающих их электропроводность, в том числе и различных необходимых модифицирующих добавок. Могут возникнуть также ограничения и к содержанию влаги в воздухе, особенно в случае получения гидрофильных волокон. Во-вторых, необходимо учитывать последствия того, что накапливаемый и уже частично разрядившийся волокнистый слой продолжает подвергаться воздействию многочисленных разрядов, генерирующих ударные волны, способные к смещению волокон из их первоначального случайного расположения и даже может приводить к их механическим повреждениям. Кроме того, возможно и тепловое отрицательное воздействие на микроструктуру слоя и даже его сквозное проплавление, т.к. с ростом энергии разрядов (возрастающей с толщиной осажденного слоя) температура в канале стримера может достигать величины порядка 10000°C . В-третьих, характер развития разрядного процесса в слое создает положительную обратную связь, усиливающую тенденцию к развитию возникшей тем или иным путем неравномерности его толщины, так как ее рост приводит к уменьшению необходимой для пробоя напряженности электрического поля, а сам пробой стимулирует поступление на разрядившийся участок новых заряженных волокон и, следовательно,

в свою очередь стимулирует рост толщины слоя на этом участке. Избежать этого можно лишь в результате непрерывного смещения осадительного электрода относительно инжекторов прядильного раствора. Таким образом, при росте толщины осажденного слоя, растет мощность единичных электрических разрядов в слое, что приводит к возникновению и накоплению микро- и макро- дефектов, заметно ухудшающих функциональные свойства электроформованного материала.

2.5. Тепломассообмен и фазовые превращения в процессе ЭФ

Происходящие на второй стадии процесса ЭФВ тепломассообмен и фазовые превращения, в результате которых жидкая нить прядильного раствора становится твердым полимерным волокном, включают молекулярную диффузию растворителя к поверхности жидкой нити прядильного раствора, испарение растворителя с этой поверхности, его конвективную диффузию в окружающее пространство, образование твердой фазы волокнообразующего полимера, а также, обусловленный тепловыми эффектами фазовых превращений, конвективный теплообмен отверждаемой жидкой нити с окружающим газом и, наконец, молекулярный теплообмен внутри самой нити.

Оценим и сравним характерные времена диффузии растворителя внутри жидкой нити, его испарения и последующего удаления паров из пучка образующихся волокон и рабочего пространства установки. Характерное время молекулярной диффузии растворителя в поперечном сечении цилиндрической жидкой нити, в течение которого осредненный квадрат случайного теплового смещения его молекул, обладающих коэффициентом диффузии D^* , становится равным радиусу нити r , выражается соотношением Эйнштейна - Смолуховского:

$$(21) \quad t_D = r^2/D_{\text{ж}}$$

Для жидких нитей, отверждаемых в волокна радиусом 1 мкм, характерное время диффузии лежит в области $5 \cdot 10^{-3}$ - 0,1 с. При получении более толстых волокон, а также при образовании на поверхности отверждаемых жидких нитей пленки полимера толщиной 0,1 мкм, в которой коэффициенты диффузии молекул растворителя еще на 3-4 порядка ниже, чем в прядильном растворе, это время достигает 1с и более, что становится уже соизмеримым с временем дрейфа нитей в межэлектродном пространстве и, следовательно, является лимитирующим фактором в процессе их отверждения. По этой причине из большинства обычно используемых в процессе ЭФВ

в качестве прядильных растворов систем полимер-растворитель не удастся получать достаточно сухие волокна диаметром более 10 мкм.

Удаление паров растворителя из межэлектродного пространства в ЭФВ-процессе осуществляется, главным образом, электрическим ветром, создаваемым силой вязкого трения дрейфующих заряженных жидких нитей, образуемых из них волокон и сопутствующих воздушных ионов. Окончательное удаление паров растворителя осуществляют за счет непрерывной принудительной вентиляции рабочего пространства установки.

В своих основных чертах механизм тепломассообмена жидкой нити с окружающей средой и фазовых превращений в ней самой при процессе ЭФВ не отличается от такового при формировании полимерных волокон по сухому методу. Максимальное понижение температуры ΔT на поверхности нити можно получить из стационарного уравнения баланса плотности тепловых потоков:

$$(22) \quad \Delta T = D_{\text{п}} \Delta H (c_{\text{н}} - c_0) / \alpha,$$

где $c_{\text{н}}$ – равновесная концентрация молекул растворителя при температуре поверхности нити, c_0 – концентрация молекул растворителя в среде, ΔH – теплота их испарения, $D_{\text{п}}$ – коэффициент диффузии пара, α – коэффициент теплопроводности среды.

В табл. 2 приведены вычисленные из (22) (в пренебрежении c_0) ориентировочные значения ΔT для различных растворителей. Видно, что для большинства из них понижение температуры нити достаточно малы, а с учетом c_0 и диффузионного ограничения внутри нити они должны быть и того меньше, чтобы существенно влиять на фазовое состояние прядильного раствора. Только для воды и отчасти метанола и этанола с повышенными коэффициентами диффузии паров и теплотами испарения величина ΔT может оказаться достаточной, чтобы в случае многокомпонентного состава прядильных растворов вызвать неконтролируемое расслоение фаз и, как следствие, разрыхление надмолекулярной структуры образуемых волокон и ухудшение их механических свойств.

Табл. 2. Максимальное понижение температуры на поверхности
отверждаемой жидкой нити.

Растворитель	Теплота испарения, кДж/моль	К-т диффузии в воздухе, см/с ²	Максимальное понижение температуры, К
Метанол	38,5	0,017	9,8
Этанол	38,7	0,014	8,1
Ацетон	29,1	0,011	4,8
Этилацетат	32,3	0,010	4,8
Дихлорэтан	31,5	0,010	4,7
Циклогексанон	40,5	0,009	5,7
Вода	40,4	0,025	15,2

Изменение температуры и содержания растворителя в жидкой нити, изображенные графически на рис. 2.11, последовательно описывается различными функциями времени, что позволяет разбить весь процесс формования волокна на несколько характерных этапов. На этапе 1 тепло- и массо- обмен резко нестационарны. За счет интенсивного испарения растворителя температура поверхности жидкой нити быстро достигает температуры мокрого термометра. В балансе тепла здесь заметную долю составляет теплоемкость прядильного раствора, изменение его концентрации незначительно и твердая фаза отсутствует. На этапе 2 нестационарный тепло- и массообмен переходят в квазистационарный режим. Температура на поверхности нити и скорость испарения растворителя меняется мало, а его концентрация продолжает падать, что приводит к росту вязкости раствора и к возникновению в нем твердой фазы полимера. По этой причине на этапе 3 возникают ограничения диффузии растворителя к поверхности нити, ее температура начинает расти, скорость испарения растворителя уменьшается, а его концентрация начинает асимптотически приближаться к некоторому конечному остаточному уровню, зависящему от степени сольватации растворителем полимерных молекул. На этой стадии продолжается и заканчивается образование твердой фазы волокнообразующего полимера и жидкая нить окончательно превращается в волокно.

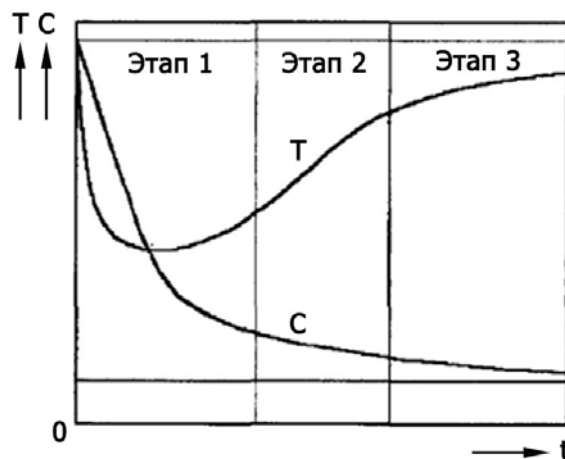


Рис. 2.11. Характер зависимостей температуры (T) отверждаемой жидкой нити и концентрации в ней растворителя (C) от времени при сухом формировании

2.6. Основные особенности, отличающие процесс ЭФ от других видов сухого формирования волокон

- 1) Процесс ЭФВ является бесфильтрным. Капиллярные сопла, если они используются, не являются элементами, формирующими струи. Капилляр играет роль дозатора прядильного раствора и электрода, обеспечивающего на поверхности вытекающей капли раствора напряженность электрического поля достаточную, чтобы пондеромоторное давление скомпенсировало капиллярное давление и капельное течение перешло в непрерывную стационарную струю. Следует отметить, что вместо капиллярных сопел можно использовать щель с регулируемым зазором.
- 2) Формирование первичной струи – электрогидродинамический процесс, при котором ускоряющееся в направлении внешнего электрического поля струйное течение вязкой капельной слабопроводящей жидкости, адекватно описывается системой соответствующих уравнений Навье-Стокса и Максвелла. Даже сравнительно грубое для этих уравнений квазиодномерное приближение убедительно демонстрирует, что такое течение вызвано, главным образом, не силой взаимодействия ее электрических зарядов с внешним полем, а осевым градиентом давления нормальной к поверхности струи пондеромоторной силы, обусловленной собственным полем этих зарядов, то есть попросту их взаимным отталкиванием. В результате струя приобретает хорошо видимый характерный

монотонно спадающий контур, а продольный градиент ее скорости – экспериментально подтвержденный резко выраженный максимум, преодоление которого без разрыва жидкости является решающим условием осуществления стационарного процесса ЭФВ.

- 3) Сопровождающая такое течение омическая инжекция с электрода в струю прядильного раствора униполярного электрического заряда приводит к ее поперечной неустойчивости и, в конечном счете, к ее случайным расщеплениям вдоль оси на дочерние струи, то есть механизм формирования жидких нитей, из которых при последующем испарении растворителя образуются волокна, является двухстадийным и трудно управляемым, а спектр диаметров волокон определяется соотношением скоростей конкурирующих процессов их расщепления и отверждения и, следовательно, плохо предсказуемым.
- 4) Перенос отверждающихся волокон на осадительный электрод и формирование на нем волокнистого слоя являются газодинамическими процессами. Первый из них имеет много общего с процессами электронно-ионной технологии, такими как электрофильтрация газов, электросепарация порошков, электроокраска и др., где осуществляется межэлектродный транспорт униполярно заряженных частиц. В частности, дрейфующие подобным образом в межэлектродном пространстве униполярно заряженные отверждающиеся в волокна жидкие нити, и образующиеся попутно при стекании с них избытка электрических зарядов униполярные воздушные ионы оказываются источником собственного электрического поля, которое противодействует приложенному извне, снижает его напряженность в зоне формирования первичной струи прядильного раствора; для компенсации этого эффекта требуется дополнительное повышение напряжения на электродах.
- 5) Во втором газодинамическом процессе – формировании волокнистого слоя, реализуется довольно своеобразный пробойный (искровой) механизм переноса электрических зарядов с волокон на осадительный электрод. Перенос здесь осуществляется случайно распределенными по площади электрода и времени газоразрядными импульсами, непрерывно увеличивающимися по масштабу и уменьшающимися по частоте с ростом толщины волокнистого слоя, и существенно влияет на его равномерность, микроструктуру и уровень сохраняющегося остаточного электрического заряда. Такой механизм переноса заряда накладывает жесткие ограничения на конечную толщину волокнистой

продукции, электропроводность волокон, влажность воздуха и вызывает необходимость относительного перемещения электродов, при котором обеспечивается непрерывное низкочастотное периодическое смещение зоны осаждения волокон по поверхности формируемого волокнистого слоя.

- 6) Достигнутый к настоящему моменту теоретический уровень представлений об основных электрогидро- и газодинамических процессах электроформования волокнистых материалов явно недостаточен для построения единого управляющего алгоритма этого процесса, тем более на основе его простейших моделей с однородным электрическим полем, ньютоновской жидкостью, цилиндрической геометрией межэлектродного пространства и весьма приближенными осредненными пробойными характеристиками волокнистого слоя. Особенно слабым местом здесь является недостаток сведений о механизме расщепления первичной струи и разрядки волокнистого слоя. Без этих сведений значительный прогресс в технологии электроформования волокнистых материалов невозможен.

2.7. Принципиальные схемы установок ЭФ

Метод электроформования волокон полимеров является наиболее производительным процессом производства нановолокон. Вместе с тем этому методу присущ ряд недостатков:

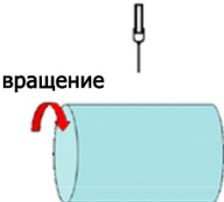
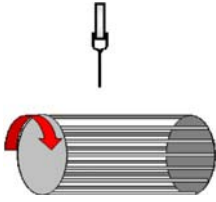
- 1) полимодальное распределение волокон по диаметру, т.е. в одном образце диаметр волокон представлен в некотором интервале значений;
- 2) волокна имеют дефекты различного типа: точки ветвления (расщепления) или склеивания волокон, нарушения цилиндричности волокон – образование перетяжек или утолщений, уплощение волокон;
- 3) хаотичная, неориентированная укладка волокон;
- 4) относительно небольшое число капилляров-форсунок, одновременно используемых на одной установке.

Первый и второй недостатки могут быть отчасти устранены за счет правильного приготовления формовочного раствора и подбора режимов процесса ЭФ. При правильном выборе растворителя, концентрации полимера в растворе, скорости

подачи раствора, напряжения и расстояния между капилляром и осадительным электродом, температуры и давления пара растворителя в зоне формования процесс ЭФ можно провести до предельного расщепления волокон. В этом случае дисперсия диаметров волокон, а так же наличие перечисленных дефектов будут минимальны.

Третий и четвертый недостатки могут быть отчасти устранены аппаратными средствами. Принципиальная схема процесса ЭФ, приведенная на рис. 2.1, одинакова для любого процесса и любой установки ЭФ. Тем не менее, конкретная техническая реализация этой схемы определяют вид и, в большой мере, качество получаемых изделий. Так геометрия электродов, их взаимное расположение, скорость перемещения электродов, число капилляров или их отсутствие определяют ориентацию волокон в изделии, их длину, а так же размеры самого изделия (лист, или непрерывная лента и т.п.). В настоящее время интенсивно разрабатываются различные схемы процесса ЭФ, позволяющие получать высоко ориентированные нановолокна ограниченной длины, или длинномерные жгуты, состоящие из нановолокон, непрерывные ленты, состоящие из нановолокон с преимущественной ориентацией. Различные схемы процессов ЭФ приведены в табл. 3 [17,18].

Таблица 3. Принципиальные схемы процессов ЭФ, позволяющие получать 2D волокнистые изделия с преимущественной ориентацией волокон.

<p>А. Вращающийся барабан-коллектор</p> 	<p><u>Достоинства:</u> простое устройство, могут быть получены ориентированные образцы большой площади.</p> <p><u>Недостатки:</u> трудно получить высокую степень ориентации волокон; волокна могут иметь многочисленные разрывы из-за большой скорости вращения барабана.</p>
<p>Б. Вращающийся стержневой барабан</p> 	<p><u>Достоинства:</u> простое устройство, могут быть получены высокоориентированные волокна.</p> <p><u>Недостатки:</u> высокая ориентация волокон возможна не по всей площади, в толстых образцах нарушается высокая степень ориентации волокон.</p>
<p>В. Барабан-коллектор с проволоочными окружностями</p>	<p><u>Достоинства:</u> простое устройство, могут быть получены высокоориентированные волокна, область высоко ориентированных волокон зависит от ширины проволоочных</p>

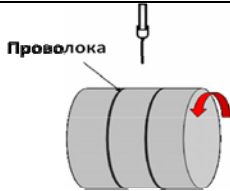
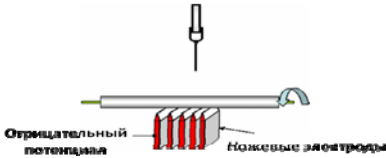
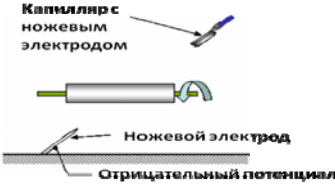
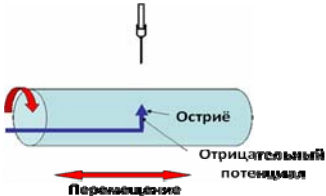
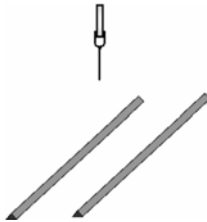
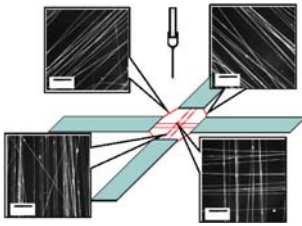
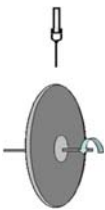
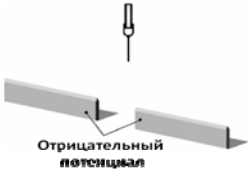
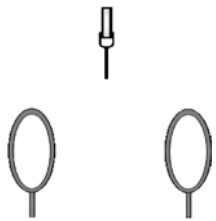
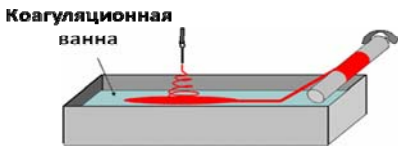
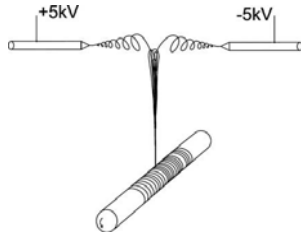
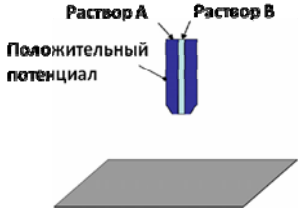
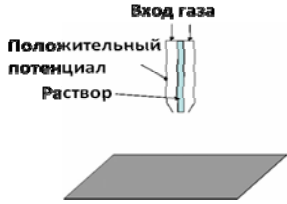
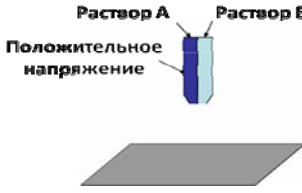
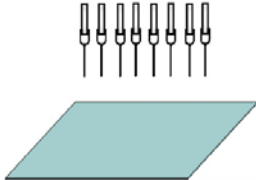
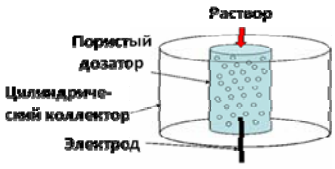
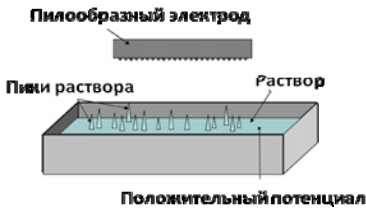
 <p>Проволока</p>	<p>около окружностей.</p> <p><u>Недостатки:</u> высоко ориентированные волокна концентрируются около проволочных окружностей.</p>
<p>Г. Вращающийся трубчатый коллектор с ножевыми электродами, расположенными под ним.</p>  <p>Отрицательный потенциал</p> <p>Ножевые электроды</p>	<p><u>Достоинства:</u> могут быть получены высоко ориентированные волокна, причем по всей поверхности коллектора.</p> <p><u>Недостатки:</u> на ножевые электроды необходимо подавать отрицательный потенциал, возможен только малый диаметр трубчатого коллектора.</p>
<p>Д. Осаждение с ножевыми противозэлектродами</p>  <p>Капилляр с ножевым электродом</p> <p>Ножевой электрод</p> <p>Отрицательный потенциал</p>	<p><u>Достоинства:</u> могут быть получены высокоориентированные волокна, возможен контроль направления ориентации волокон, толстые образцы с высокой степенью ориентации волокон возможны.</p> <p><u>Недостатки:</u> отрицательный потенциал необходимо подавать на электрод, маленький диаметр трубчатого коллектора только возможен.</p>
<p>Е. Вращающийся барабан-коллектор с остриём внутри</p>  <p>Остриё</p> <p>Отрицательный потенциал</p> <p>Передача</p>	<p><u>Достоинства:</u> возможно получение 2D ориентированных волокон.</p> <p><u>Недостатки:</u> сложная конструкция, степень упорядочения падает с толщиной слоя волокон.</p>
<p>Ж. Параллельные электроды</p> 	<p><u>Достоинства:</u> простое устройство, могут быть получены высокоориентированные волокна, образцы легко снимать и переносить.</p> <p><u>Недостатки:</u> ограниченные размеры образцов, высокая ориентация возможна только в тонких образцах.</p>
<p>З. 2D структурированный осадительный электрод</p> 	<p><u>Достоинства:</u> простое устройство.</p> <p><u>Недостатки:</u> ориентация волокон меняется вдоль поверхности образца, ограниченная площадь упорядоченных волокон, упорядочение волокон нарушается с толщиной образца.</p>

Таблица 4. Принципиальные схемы процессов ЭФ, позволяющие получать 1D волокнистые изделия с преимущественной ориентацией волокон.

<p>А. Узкий диск-коллектор</p> 	<p><u>Достоинства:</u> простое устройство, могут быть получены высокоориентированные волокна, возможно получить длинные ориентированные жгуты, если использовать скользящую ленту-транспортёр.</p> <p><u>Недостатки:</u> степень ориентировки волокон падает с толщиной слоя, маленький объем ориентированных волокон.</p>
<p>Б. Линейные ножевые электроды</p> 	<p><u>Достоинства:</u> простое устройство, высокая ориентация волокон в жгуте, жгут легко снять.</p> <p><u>Недостатки:</u> небольшая длина жгута</p>
<p>В. Параллельные кольцевые коллекторы</p> 	<p><u>Достоинства:</u> простое устройство, могут быть получены скрученные жгуты.</p> <p><u>Недостатки:</u> небольшая длина жгута, один из кольцевых электродов должен вращаться для скручивания жгута.</p>
<p>Г. Осаждение в водный электрод-коллектор</p> 	<p><u>Достоинства:</u> простое устройство, могут быть получены длинные непрерывные жгуты, волокна в жгуте имеют довольно высокую степень ориентации.</p> <p><u>Недостатки:</u> небольшая скорость процесса.</p>
<p>Д. Два капилляра с разностью потенциалов</p> 	<p><u>Достоинства:</u> простое устройство, могут быть получены длинные непрерывные жгуты, волокна в жгуте имеют довольно высокую степень ориентации, возможно масштабирование.</p> <p><u>Недостатки:</u> отрицательный потенциал необходимо подавать на электрод.</p>

В зависимости от конструкции дозирующего раствор капилляра (табл. 5) можно получать не только однородные волокна, но двухслойные, пористые, или двух- трех-компонентные, а так же получать материалы из смешанных волокон разного состава. Производительность процесса ЭФ также сильно зависит от конструкции дозирующих раствор устройств.

Таблица 5. Разновидности дозирующих капилляров и дозирующих устройств.

<p>А. Коаксиальные капилляры</p> 	<p><u>Достоинства:</u> двухслойные волокна могут быть получены, полые волокна могут быть получены после удаления внутреннего материала, можно получить волокна материала, неформуемого методом ЭФ, используя внешний материал, который формируется методом ЭФ.</p> <p><u>Недостатки:</u> два материала могут смешиваться между собой.</p>
<p>Б. Капилляр с газовым обдувом</p> 	<p><u>Достоинства:</u> обдув газом определенного состава и температуры способствует предельному расщеплению волокон и получению гладкой поверхности.</p> <p><u>Недостатки:</u> скорость газа должна хорошо контролироваться.</p>
<p>В. Двух- (трех-) компонентный капилляр</p> 	<p><u>Достоинства:</u> моноволокна из двух (трех) разных материалов могут быть получены.</p> <p><u>Недостатки:</u> два материала могут смешиваться между собой.</p>
<p>Г. Многокапиллярная система</p> 	<p><u>Достоинства:</u> простое устройство, можно смешивать волокна разных материалов в желаемой пропорции.</p> <p><u>Недостатки:</u> электростатическое взаимодействие между формируемыми струями.</p>
<p>Д. Пористое дозирующее устройство</p> 	<p><u>Достоинства:</u> высокая производительность процесса ЭФ.</p> <p><u>Недостатки:</u> большой разброс диаметров волокон по размерам.</p>
<p>Е. Бескапиллярное формование</p> 	<p><u>Достоинства:</u> высокая производительность процесса ЭФ, нет проблемы закупорки капилляров.</p> <p><u>Недостатки:</u> большой разброс диаметров волокон по размерам, сложное устройство (пики р-ра формируются или магнитным полем, или УЗ, или спонтанно на неоднородностях электрода, смоченного формовочным р-ом).</p>

2.8. Получение неорганических нановолокон методом электроформования

Используя процесс ЭФ полимеров можно получить неорганические нановолокна. Можно выделить два главных метода получения неорганических нановолокон: 1) в прядильный раствор (т.е. раствор полимера) вводят неорганические наночастицы, например, углеродные нанотрубки, 2) в формовочный раствор вводят раствор неорганического материала. После получения ЭФ волокон из таких растворов проводят их термохимическую обработку, в результате которой из волокон удаляется органическая составляющая и остается неорганическая. Затем, при необходимости, проводят высокотемпературную кристаллизацию полученных неорганических нановолокон. Недостатками первого метода являются ограничения, накладываемые на электропроводность вводимых наночастиц и их концентрацию. Недостатком второго метода является сложность приготовления однородного, устойчивого раствора. Для получения однородного формовочного раствора желательно использовать металлоорганические соединения, однако эти соединения, как правило, чувствительны к влаге, или кислороду, что сильно усложняет процесс получения бескислородных нановолокон. При получении же нановолокон оксидных соединений эти проблемы перестают быть доминирующими. Благодаря этому, большое количество нановолокон оксидных соединений получены методом ЭФ полимеров: Fe_3O_4 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Co_3O_4 , TiO_2 , NiTiO_3 , MgTiO_3 , $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ и др. Подробнее о синтезе неорганических волокон методом ЭФ см. [19].

3. Свойства и применение волокнистой продукции процесса ЭФ

Широкие возможности процесса ЭФ позволяют получать волокнистые материалы с заданными физико-химическими свойствами, что подчеркивает неразрывную связь в цепочке «прядильный раствор – условия процесса ЭФ – микроструктура волокон и материалов – макрохарактеристики ЭФ-материалов». Их исследование включает определение особенностей морфологии и структуры волокон и, зачастую, механических свойств материалов. Для частного применения также регламентируются фильтрующие свойства, смачиваемость, тепло-, электроизоляционные характеристики и др.

3.1. Макрохарактеристики ЭФ-продукции

Внешне ЭФ-продукция выглядит как диффузно отражающие свет достаточно равномерные по толщине слои неупругой, легко необратимо сгибаемой и расправляемой

ворсистой ткани, обычно белой или со слабым оттенком цвета волокнообразующего полимера. Для изменения цвета, как правило, при формовании добавляют красители. Последующее модифицирование также позволяет существенно изменять ее цвет.

Помимо цвета ЭФ-материалы характеризуются определенной толщиной слоя, его пористостью и поверхностной плотностью, причем две последние характеристики являются объектом обязательного технологического контроля. Пористость может изменяться в пределах 0,9-0,99 в зависимости от диаметра волокон и от содержания в них остаточного растворителя. Поверхностная плотность для большинства материалов изменяется в пределах 20-60 м²/г [9].

3.2. Морфология волокон

Возможность и результативность практической реализации свойств ЭФ-продукции обусловлена не только свойствами вещества самих волокон, но и их размерами, формой и характером взаимного расположения, т.е. микроструктурой волокнистого слоя.

Для изучения микроструктуры волокнистого слоя применяют комплекс методов микроскопии: оптическая, сканирующая (СЭМ), автоэмиссионная сканирующая, атомно-силовая (АСМ), просвечивающая (ПЭМ). Отметим, что ввиду малой проводимости полимерных ЭФ-волокон, при исследовании методом СЭМ их покрывают тонким слоем золота или углерода. Исследование ультратонких волокон (диаметр менее 100 нм) на основе биоразлагаемых полимеров или полимеров с низкой термостойкостью проводят на автоэмиссионных сканирующих микроскопах ввиду малого ускоряющего напряжения, а следовательно и меньшего нагрева образцов.

Морфологию единичных ЭФ-волокон характеризуют поперечные размеры волокон, их кривизна, состояние поверхности, а также наличие дефектов и пористость. К морфологическим особенностям ЭФ-продукции в целом относят взаимное расположение волокон и наличие макродефектов, в основном характеризующих неоднородность распределения волокон в объеме материала.

Индивидуальные волокна.

У волокон с круглым поперечным сечением количественной мерой является диаметр. В противном случае для этого используют эквивалентный диаметр круга равной с этим сечением площади. Спектр действительных или эквивалентных диаметров волокон

может быть описан функцией их распределения по длине или их средним значением, который является предметом обязательного технологического контроля в промышленном производстве ЭФ-волокон.

Размеры и форма поперечного сечения волокон, полученных в ЭФ-процессе, достаточно четко взаимосвязаны. Волокна толщиной менее 1 мкм имеют круглое поперечное сечение, однако с увеличением толщины оно постепенно переходит сначала в овальное, а затем – в гантелевидное из-за тенденции неотвержденных струй прядильного раствора к расщеплению. Исключение составляют лишь волокна из эластомеров, способных отрелаксировать деформацию, поэтому независимо от толщины они всегда имеют круглое поперечное сечение. Отметим, что в материалах, содержащих предельно тонкие волокна, могут иметь место своеобразные образования – веретенообразные утолщения на волокнах (рис. 3.1). Дефект носит пороговый характер и возникает при снижении концентрации волокнообразующих полимеров до критического уровня, который тем ниже, чем больше молекулярная масса и гибкость цепей их макромолекул. Кроме того, могут наблюдаться уплощения волокон вплоть до образования «лент» (рис. 3.2).

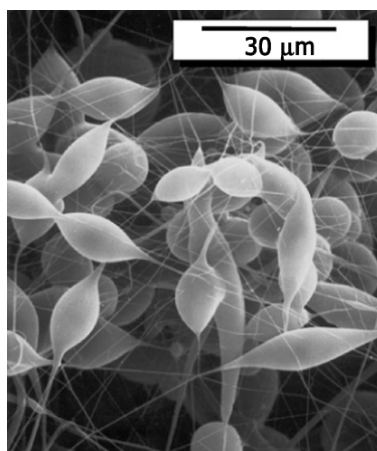


Рис. 3.1. Веретенообразные образования в ЭФ-волоках [20].

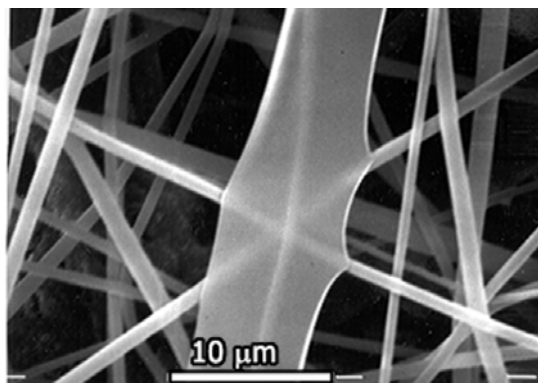


Рис. 3.2. Дефект в виде «ленты» в ЭФ-волокнах [21].

Поверхность волокон, полученных из прядильных растворов монополимеров не содержащих дисперсных твердых добавок и посторонних включений, обычно достаточно гладкая, а сами волокна прозрачны. Однако даже хорошо совместимые растворимые добавки могут быть причиной возникновения у волокон поверхностной шероховатости, объемных пористости и помутнения. Электроформование волокон из расплавов полимеров, не содержащих снижающие вязкость добавки, также приводит к получению волокон с шероховатой поверхностью (рис. 3.3).

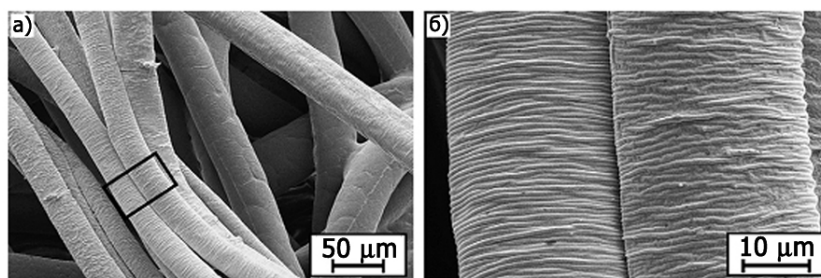


Рис. 3.3. Поверхность волокон, полученных электроформованием расплава полипропилена [Dalton].

Отметим, что в зависимости от режима ЭФ-процесса волокна могут иметь случайную вдоль своей оси кривизну, заметную даже в масштабе не только расстояний между ними, но и их толщины, а также образовывать структуры причудливой формы (рис. 3.4).

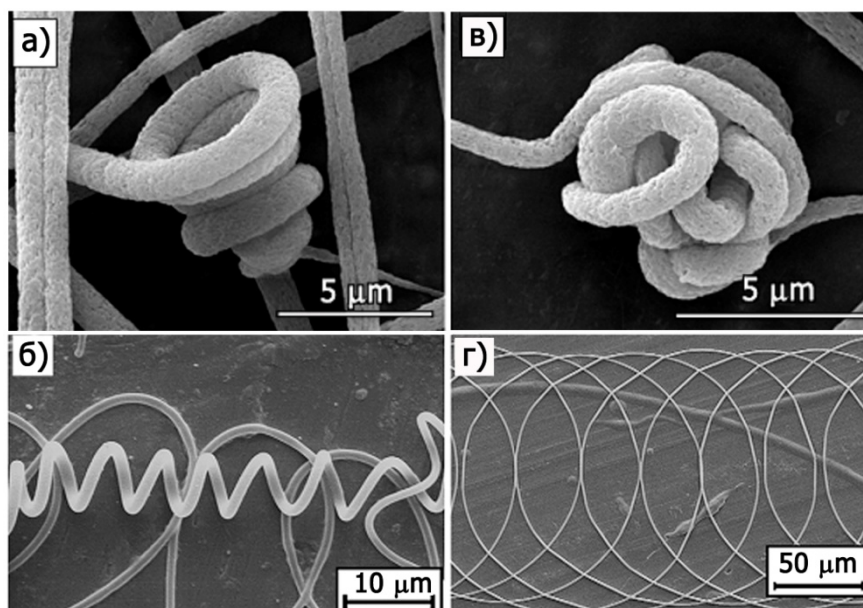


Рис. 3.4. «Спирали» (а, б), «пучок» (в) и «кольца», получаемые в ЭФ-процессе [18,22].

Волокнистый слой

ЭФ-волокна, как правило, ориентированы хаотично, т.е. ЭФ-материалы имеют типичную для нетканых материалов случайную микроструктуру, в которой оси волокон преимущественно параллельны генеральной плоскости, а проекции этих осей на нее пересекаются друг с другом под случайными углами. Однако использование вращающихся с достаточно высокой скоростью коллекторов (барабанов, дисков) позволяет получать материалы с ориентированными волокнами [4,23]. Также отметим, что регулируя в ЭФ-процессе остаточное содержание в волокнах растворителя можно обеспечить их склеивание в местах соприкосновения и получить таким образом нерасслаиваемую волокнистую структуру с повышенной механической прочностью.

Рассмотрим теперь дефекты в ЭФ-материалах и вызывающие их причины. Под микродефектом понимают сильное отклонение от среднего на масштабе, сравнимом с диаметром волокна или со средним расстоянием между волокнами.

Часто наблюдаемыми микродефектами являются пряди и узлы (рис. 3.5), наличие которых связано с перезарядкой волокон при завышении проводимости волокнистого слоя. Слипание волокон при осаждении и образование при высыхании агломератов волокон различной формы может быть связано как с неполным высыханием волокон,

особенно наиболее толстых, так и с наличием в прядильном растворе нерастворившихся остатков волокнообразующего полимера и твердых добавок, а также воздушных пузырьков. Эффективным противодействием здесь является подогрев, тщательное перемешивание и фильтрация этих растворов. Еще одна причина возникновения подобных дефектов – воздействие на формирующийся волокнистый слой искровых разрядов, обеспечивающих стекание накапливающегося на нем электрического заряда на коллектор, что сильно выражено при малой толщине формирующегося слоя и тем самым лимитирует ее. Также в ЭФ-материалах могут присутствовать неоднородности плотности упаковки волокон ввиду случайного характера укладки волокон в слой, однако они наблюдаются лишь в достаточно тонких слоях, а вероятность их образования уменьшается с ростом толщины волокнистого слоя.

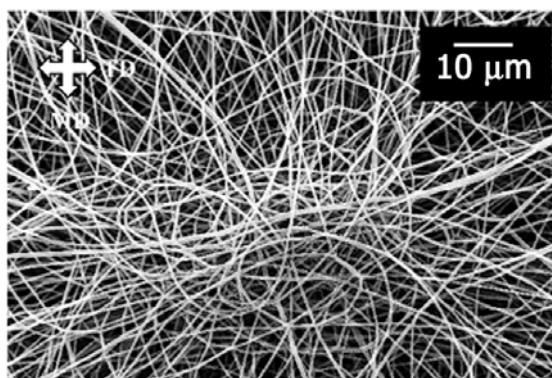


Рис.3.5. Пряди и узлы в ЭФ-материале или слипшиеся волокна [24]

К макродефектам ЭФ-материалов относят наличие внутри волокнистого слоя или на его поверхности видимых невооруженным глазом твердых вкраплений размером до нескольких мм из волокнообразующего полимера и макронеравномерность слоя. Причиной образования вкраплений является попадание в формирующийся волокнистый слой крупных капель прядильного раствора, периодически срывающихся с его натеков на кромках инжекторов при нарушении нормального режима их работы. Неравномерность же слоя по толщине вызывается нарушением его целостности при съеме с коллектора ввиду прилипания недосохших волокон к поверхности коллектора. Такая неравномерность может быть устранена при увеличении межэлектродного расстояния или уменьшении объемного расхода прядильного раствора. Вторая причина неравномерности толщины слоя заложена в пороговом пробойном механизме разрядки формирующегося слоя. Для волокнистой продукции ЭФ-процесса такая неравномерность толщины обычно не превышает 10%, и при наложении друг на друга нескольких слоев отрицательное

влияние не совпадающих по месторасположению макродефектов можно практически полностью устранить.

Пористость

Пористость: распределение пор по размерам, объем, форма пор,— и удельная поверхность играют определяющую роль при использовании ЭФ-материалов в качестве фильтров, мембран, адсорбентов, клеточных субстратов, подложек для катализаторов. В ЭФ-продукции можно выделить два типа пор: поры на поверхности/внутри индивидуального волокна (рис. 3.6) и поры между волокнами. Так, например, поры на поверхности и внутри волокна могут играть ключевую роль в медицинских применениях ЭФ-материалов, а именно способствовать высвобождению содержащихся в материале волокон лекарственных средств; межволоконная пористость же особенно важна при применении подобных материалов в качестве фильтров.

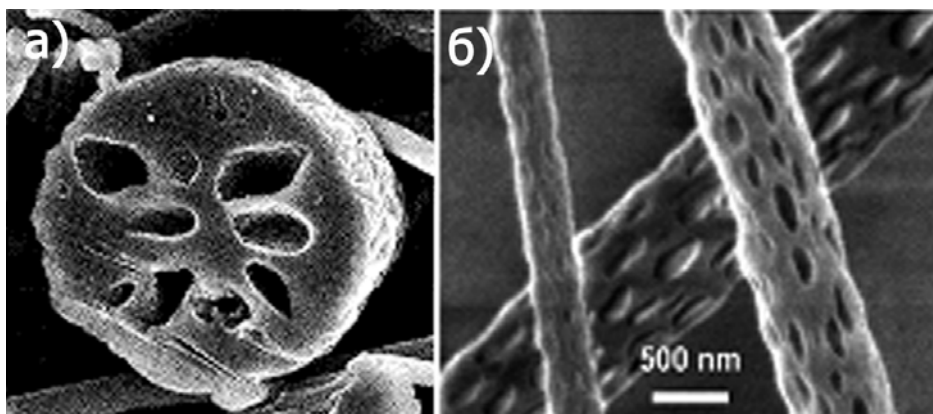


Рис. 3.6. Поры в ЭФ-волокнах а) из полисульфона, б) из полилактида [4, 25]

Как и для большинства материалов, характеристики пористости могут быть получены с применением как прямых (СЭМ, ПЭМ, АСМ), так и косвенных методов (адсорбция азота/ CO_2 , ртутная порометрия). Отметим, что в отличие от СЭМ и ПЭМ, АСМ позволяет также оценить глубину и форму пор, а следовательно и объем пор, однако все равно остается локальным методом анализа. Косвенные методы позволяют получить объективную картину, причем если адсорбция азота/ CO_2 применяется для оценки пористости индивидуальных волокон с верхним пределом размеров в 200 нм, то ртутная порометрия — в основном, для оценки размера и формы межволоконных макропор размером до десятков мкм.

3.3. Молекулярная структура ЭФ-волокон

Очевидно, что рассмотренная выше морфология ЭФ-волокон представляет собой определенный уровень их структурной организации. Настоящий раздел посвящен структурным особенностям ЭФ-волокон на атомно-молекулярном уровне. Изучение молекулярной структуры волокон включает рассмотрение кристаллического состояния полимера, строения молекулярных и надмолекулярных цепочек и наличия функциональных групп на поверхности волокон.

Кристаллическое состояние полимера в волокне исследуют методами рентгеновской дифракции, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и ПЭМ. Использование этих методов позволяет определить отличия строения волокон от пленок или порошков полимеров и определить влияние на кристаллическую структуру волокна следующих параметров:

1. параметров ЭФ-процесса: напряжения, скорости вращения коллектора;
2. свойств прядильного раствора: концентрации и молекулярно-массового распределения (ММР) полимера, наличия добавок.

Неравновесность ЭФ-процесса отражается на кристаллическом состоянии полимеров в волокнах: кристаллизация полимеров замедляется, а степень кристалличности большинства из них ниже, чем у пленок и полимеров. Растяжением волокна в направлении вращения коллектора, происходящим при высоких скоростях вращения барабанного коллектора, можно несколько повысить степень кристалличности волокна за счет раскручивания свернутых макромолекул [26, 27]. К подобному эффекту приводит и увеличение расстояния между гребенкой и коллектором – за счет увеличения времени падения струи полимера.

Отметим, что в ЭФ-процессе приобретает некоторую предпочтительную ориентацию структурных фрагментов полимера, отличная от таковой в пленках, о чем свидетельствует изменение соотношения интенсивностей рефлексов на рентгенограммах нановолокон и полимерных пленок (рис. 3.7.).

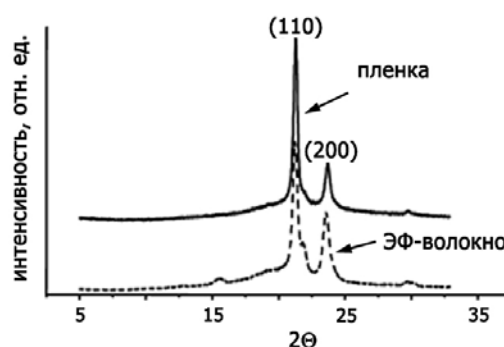


Рис. 3.7. Рентгенограммы нановолокна и пленки из поликапролактама [Lee 2003b]

Молекулярно-массовое распределение полимера также оказывает влияние на кристалличность получаемых волокон. С увеличением средней молекулярной массы увеличивается длина и степень упорядоченности ориентированных макромолекулярных фрагментов, что ведет к повышению степени кристалличности ЭФ-волокон [28]. Влияние же концентрации полимера в прядильном растворе на кристалличность волокон неоднозначно и определяется изменением структуры, конформации, длины и гибкости макромолекулярных цепочек с ее изменением [4].

Введение добавок в прядильный раствор приводит к изменению его электропроводности. С повышением электропроводности раствора степень ориентации молекулярных фрагментов в волокне увеличивается [27].

Ближний порядок в ЭФ-волокнах изучают методами инфракрасной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, ядерного магнитного резонанса и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Использование данных методов особенно актуально при исследовании структуры аморфных волокон, где применение дифракционных методов ограничено. Применение спектроскопических методов позволяет выявить отличия в строении пленок полимеров и волокон, полученных из растворов двух и более полимеров, где в некоторых случаях возможно образование гетерофазных структур ввиду воздействия электрического поля [29]. ИК-спектроскопия незаменима при исследовании волокон с привитыми функциональными группами, а также при изучении процессов сшивок, происходящих при постформовочных процессах.

3.4. Механические свойства

Механические свойства ЭФ-продукции являются чрезвычайно важными вне зависимости от сферы применения. При этом испытания проводят, как правило, для 2D-

материалов, а исследование механических характеристик индивидуальных волокон затруднено ввиду сложности приготовления образцов отделенных волокон [23]. Последние проводят с использованием атомно-силовых и просвечивающих микроскопов, оснащенных специальными приставками.

Механические свойства индивидуальных волокон определяются природой используемого полимера, свойствами прядильного раствора и условиями ЭФ-процесса (табл.6).

Решающее влияние на прочностные свойства ЭФ-материалов, помимо характеристик индивидуальных волокон являются, оказывает характер взаимного расположения и сцепления их друг с другом: прочность на разрыв 2D-материалов из поликапролактама ~ в 30 раз ниже, чем прочность соответствующих индивидуальных волокон! Подавляющая часть ЭФ-продукции состоит из достаточно сухих волокон, связанных в местах соприкосновения только адгезионными и электрическими силами, если сохранился заряд. Такие материалы практически не способны к обратимым упругим деформациям. Они не сопротивляются свободному изгибу, кручению и не разрушаются при этом. Заметной упругостью обладают лишь проклеенные материалы.

Таблица 6. Механо-прочностные характеристики ЭФ-продукции [4].

Полимер	Диаметр волокна, нм	$E_{\text{инд}}$, ГПа*	$\sigma_{\text{инд}}$, МПа	Предпочти тельная ориентаци я	$E_{\text{мат}}^*$, МПа	$\sigma_{\text{мат}}$, МПа
полилактид	890 610	1 2,9	89 183			
поликапролактама	1000-1700 200-5500	0,12	40	есть	$3,7_{\parallel}$ $2,7_{\perp}$	$1,4_{\parallel}$ $1,2_{\perp}$
политриметиленте рефталат	400			есть	$0,7_{\parallel}$ $1,1_{\perp}$	$2,2_{\parallel}$ $4,1_{\perp}$
Сополимер молочной и гликолевой кислот	400 1000 500-800			нет	71 87 323	6 4,9 23
желатин	100 340			нет	117 123	2,0 3,4
полиуретан	100-500			нет	3,7	10
ПВХ	Не измеряли			есть	$7,8_{\parallel}$ $7,8_{\perp}$	$1,8_{\parallel}$ $1,7_{\perp}$

- \parallel – в направлении вытяжки
- \perp - в перпендикулярном направлении

В зависимости от типа коллектора ЭФ-материалы могут проявлять некоторую анизотропию механических свойств. При использовании статических коллекторов ЭФ-материалы проявляют изотропию механических свойств, в то время как при использовании вращающегося коллектора может наблюдаться связанная с предпочтительной ориентацией волокон некоторая анизотропия – коэффициент анизотропии прочности на разрыв материала из политриметилентерефталата достигает 1,8 (табл. 6).

3.5. Фильтрующие свойства

Именно уникальные фильтрующие свойства ЭФ-продукции и явились решающим фактором, обеспечившим ей в сферах защиты окружающей среды, техники и медицины высокую конкурентную способность среди других волокнистых материалов и обусловившим интенсивное развитие технологии ее массового производства.

Под фильтрующими свойствами понимают способность волокнистого слоя задерживать из проходящего через него потока газа или жидкости аэрозольные или гидрозолевые микро- и наночастицы. Эти свойства включают, во-первых, гидродинамическое сопротивление слоя проходящему через него потоку, определяемое законами его течения, и, во-вторых, – эффективность улавливания частиц, определяемую механизмами их взаимодействия с волокнами.

Гидродинамическое сопротивление потоку среды определяется как ее вязкостью и скоростью движения и числом Кнудсена, так и параметрами волокнистого материала: диаметром волокон, плотностью упаковки, толщиной материала [9].

Способность волокнистого слоя к улавливанию аэрозольных или гидрозолевых частиц характеризуется его проницаемостью K [23]:

$$(23) \quad K = N/N_0 = c/c_0,$$

где N_0 или c_0 и N или c – число этих частиц или их концентрация в фильтруемой среде соответственно до и после слоя. Если размер частиц превосходит расстояние между волокнами, то механизм задержки первых вполне очевиден – они застревают на поверхности слоя, реализуется механизм отсеивания. В противном случае частицы проникают в слой, их задержка носит вероятностный характер с возможностью реализации и суперпозиции следующих механизмов: зацепление, диффузионный,

инерционный, электрический и гравитационный. При этом отсеивание и зацепление являются общими для гидрозолей и аэрозолей, а остальные играют существенную роль только для последних.

Гибкость ЭФ-процесса позволяет в широких пределах варьировать структуру волокнистого слоя и создавать фильтры для конкретного применения (см. гл.4.1.). Отметим, что ввиду малого диаметра волокон, а следовательно достаточно большой плотности упаковки, ЭФ-фильтры высокоэффективны для улавливания аэрозольных частиц субмикронного и нанометрового диаметров. Их задержка происходит по диффузионному механизму, который обусловлен броуновским движением аэрозольных частиц и, как следствие, их случайными столкновениями с волокнами. Особенностью ЭФ-фильтров также является вклад электрического механизма в улавливание аэрозольных частиц за счет заряд-дипольного и диполь-дипольного взаимодействия ЭФ-волокон с ними.

Отметим, что накопление на волокнах и между ними аэрозольных и гидрозолевых частиц не приводит к разрушению волокон и нарушению их взаимного расположения, но все же вызывает существенные изменения первичных геометрических характеристик волокнистого слоя и его фильтрующих свойств: снижение проницаемости и рост гидродинамического сопротивления, которые лимитируют в конечном счете эксплуатационный ресурс слоя.

3.6. Электрический заряд

От любых других, аналогичных по микроструктуре нетканых волокнистых материалов, ЭФ-продукция отличается способностью приобретать при формовании и сохранять в дальнейшем сильную послойную поляризацию, обеспечивающую ей ряд уникальных эксплуатационных свойств. Подобная поляризация возникает как следствие многократных искровых газовых разрядов с формирующегося слоя заряженных волокон на коллектор.

В снятой с электрода ЭФ-продукции избыточный заряд проявляется в ее способности притягиваться к окружающим предметам и к самой себе. Создавая некоторое неудобство в обращении, эта способность играет для ЭФ-продукции и положительную роль, облегчая герметизацию и стыковку краев волокнистого слоя при его использовании в качестве фильтров, сепараторов, аппликаторов, прокладок и т.п. Однако устойчивость

избыточного заряда в свободном слое ограничена, он полностью исчезает при смачивании и стекает за несколько десятков часов при прохождении через волокнистый слой атмосферного воздуха. Однако, если слой находится на подложке или между других слоев, остаточный заряд может присутствовать в нем значительно дольше, что сохранит ему способность прилипать к посторонним предметам.

3.7. Другие свойства

Рассмотрим некоторые другие свойства ЭФ-продукции, определяющие сферы ее практического применения: сорбционные, теплоизоляционные, электрические, радио-, свето- и звукопоглощающие.

Некоторые волокнообразующие полимеры, а, следовательно, и волокнистые материалы на их основе, обладают выраженной способностью к физической и даже хемосорбции различных паров и газов. Примеры таких материалов приведены в табл.7.

Таблица.7. Сорбционные свойства ЭФ-материалов.

Волокнообразующий полимер	Сорбируемый газ
фенолформальдегидная смола и поливинилбутираль	галогены
полиарилат	пары тетраоксида рутения
перхлорвиниловая смола	аммиак
диацетат целлюлозы и полиэтиленоксид	вода

Статическая сорбционная емкость этих материалов зависит от механизма поглощения пара или газа, его давления, температуры и варьируется от нескольких тысячных до нескольких долей г/г. Повысить емкость можно, например, термической обработкой. Углеродные материалы, получаемые при карбонизации ЭФ-волокон из фенолформальдегидной смолы, обладают удельной поверхностью до 2000 м²/г, статической емкостью в нескольких десятых долей г/г, а также проявляют избирательность к тем или иным молекулам в зависимости от размеров пор [9].

ЭФ-материалы также способны сорбировать жидкости. Эта способность, прежде всего, определяется свойствами поверхности волокон и поверхностной энергией жидкости. Почти все используемые в ЭФ-процессе волокнообразующие полимеры гидрофобны, и для их смачивания водой приходится использовать добавки соответствующих ПАВ либо в прядильный раствор, либо непосредственно в воду.

Исключение составляет диацетат целлюлозы, поливиниловый спирт и полиэтиленоксид. Органические жидкости смачивают волокнообразующие полимеры избирательно, однако всегда можно подобрать пару взаимно растворимых жидкостей, одна из которых хорошо смачивает волокна, и предварительная пропитка ею волокнистого слоя обеспечивает затем его смачивание другой жидкостью. Хорошая смачиваемость обеспечивает быструю впитываемость, однако ЭФ-материалы в смачивающей жидкости набухают и могут распадаться на отдельные волокна. Непроклеенные слои при этом могут даже разрушаться. Проклейка волокон существенно ограничивает набухание материала и предотвращает его разрушение.

ЭФ-материалы характеризуются низкой теплопроводностью, обусловленной высокой пористостью и плохим контактом между волокнами, что ограничивает конвективную составляющую передачи тепла. При нормальных условиях на воздухе у большинства ЭФ-материалов он не превышает 0,04-0,06 Вт/м·К, что близко к теплопроводности самого воздуха 0,023 Вт/м·К. В дополнение к этому вплоть до температуры жидкого гелия они сохраняют способность к сильной необратимой деформации при растяжении и сгибе без заметной потери прочности и растрескивания.

Наряду с низкой электропроводностью полимеров слабый контакт между волокнами также обеспечивает низкую электропроводность волокнистого слоя. Так, например, у российских материалов ФПП-15-1,5 и ФПС-15-1,5 из перхлорвиниловой смолы и полистирола соответственно удельное электросопротивление достигает 10^{20} Ом·см. Естественно, удельное сопротивление некоторых волокнистых материалов резко снижается при термообработке: у графитированных материалов С-30 и С-31 оно составляет $10^3 - 10^4$ Ом·см.

В зависимости от электропроводности и структурных параметров ЭФ-продукция может быть радиоотражающей, радиопрозрачной или радиопоглощающей. Как и у других дисперсных материалов, ее отражающей способностью и полосами поглощения радиоволн можно управлять путем соответствующих изменений электрических свойств волокон по глубине слоя. Кроме того, как любая фазово неоднородная и, следовательно, оптически неоднородная среда, ЭФ-материалы способны отражать, рассеивать и поглощать световые волны.

Способность к звукоизоляции ЭФ-материалов обусловлена наличием между ее волокнами способной к диссипации энергии звука газовой среды. На частотах 250-1000 Гц

коэффициент поглощения звука в диффузном поле покрытием из ЭФ-материалов достигает 0,9, а коэффициент ослабления – 10 дБ/мм [9].

4 .Применение

ЭФ-волокна и материалы, полученные на их основе, применяются в целом ряде областей: медицине, биоинженерии, электронике, в фильтрации газов и жидкостей, в создании композиционных материалов (для армирования полимерных матриц) и др. (рис. 4.1). При этом в промышленных масштабах ЭФ-продукция производится лишь для создания различных фильтров (их рынок в 2020 составит 700 млрд долларов США) и традиционных медицинских применений. У исследователей же наибольший интерес вызывает применение ЭФ-продукции в биоинженерии и медицине, чему посвящено большинство публикуемых в открытой печати работ.



Рис. 4.1. Области применения ЭФ-материалов

4.1. Фильтрация

Фильтрация газов

Несмотря на возросший интерес к применению ЭФ-продукции в медицинских приложениях, фильтрация газов остается ее главной сферой применения. Использование ЭФ-материалов позволяет защитить производственный персонал и окружающую среду от радиоактивных, токсичных и бактериальных аэрозолей, а также обеспечить чистоту и стерильность технологических газовых сред и атмосферы рабочих зон в производствах

особо чистых веществ, лекарств, продуктов питания, биопрепаратов, материалов и изделий электронной и аэрокосмической техники.

Рассмотрим несколько примеров. На рис. 4.2. изображена схема применяемой в многотоннажном производстве азотной кислоты система очистки воздуха и газообразного аммиака, подаваемых в окислительный каталитический конвертор. Для очистки воздуха от атмосферной пыли используются 96 снаряженных материалом ФПП-15-1,5 (из перхлорвиниловой смолы, средний диаметр 1,5 мкм) фильтров Д-33 общей производительностью 200 тыс м³/час, а для очистки аммиака от аэрозолей, образующихся при его кипении в испарителе при давлении 7,2 атм, - 2 снаряженных стойким к нему тем же ЭФ-материалом фильтра А-17. Эффективность очистки составляет 99,95%, что приводит к существенному повышению выхода продукции и увеличению срока службы платинового катализатора.

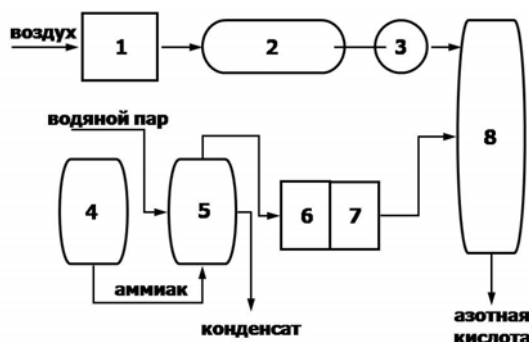


Рис. 4.2. Система очистки технологических газов в производстве азотной кислоты. 1- фильтры Д-33, 2-холодильник, 3-компрессор, 4-емкость с жидким аммиаком, 5-испаритель, 6-предфильтры с лавсановой ватой, 7- фильтры А-17, 8-контактный аппарат

Подобный положительный эффект достигается и при очистке от атмосферной пыли воздуха, используемого в промышленном процессе каталитического окисления нафталина и о-ксилола во фталевый ангидрид – важный промежуточный продукт в производстве различных производных фталевой кислоты (сложных эфиров, фталимида, фталонитрила и др.), глифталевых и пентафталевых смол, красителей (фенолфталейна, флуоресцеина, родамина и антрахинона) и лекарственных средств (фалазола, фенилина) (рис. 4.3).



Рис.4.3. Установка для очистки атмосферного воздуха в производстве фталевого ангидрида: 1-воздухозаборная труба, 2-фильтрв Д-33 (три блока по 20 шт)

Бактериальные фильтры на основе гидролитически стойких волокнистых материалов ФП применяют в процессах асептического консервирования, глубинного выращивания микроорганизмов при производстве антибиотиков, аэробной ферментации и в иных микробиологических технологиях [9].

Также важной областью фильтрации газов является мониторинг аэрозолей в технологических газовых средах, производственной атмосфере, вентиляционных выбросах и окружающей среде, осуществляемый путем прокачки воздуха или других газов через аналитические фильтры и последующего анализа осадка. Это позволяет контролировать концентрацию аэрозольных частиц различной химической природы и происхождения, а также дисперсный состав аэрозолей и индивидуальные характеристики аэрозольных частиц: их форму, плотность и т.п., причем последнее осуществляется с применением методов электронной микроскопии без разрушения исходной структуры аэрозольных частиц.

Образцы аналитической продукции ЭФ-процесса показаны на рис. 4.4, а ее ассортимент, основные характеристики и назначение приведены в табл.8.

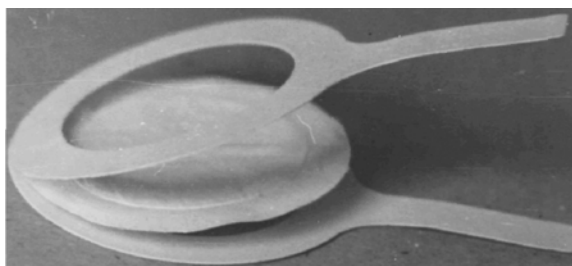


Рис.4.4. Аналитический фильтр

Таблица 8. Ассортимент и назначение аналитической ЭФ-фильтров.

Марка	Материал	Полимер	Диаметр, мм	Поверхностная плотность, мг/см ²	Объект мониторинга	Эффективность улавливания, % *
В-18 В-10 В-3	ФПП-15	Перхлорвиниловая смола	70 60 40	3,0	Весовая концентрация	95
ХП-18	ФПП-15	Перхлорвиниловая смола	70	4,0	Химический состав	90-95
ХА-18	ФПА-15	Диацетат целлюлозы				
ХМ-18	ФПМ-15	Полиметил-метакрилат				
РМП-20 РМП-10 РМП-3	ФПП-15	Перхлорвиниловая смола	70 60 40	3,0	Активность радионуклидов	95-97
РСП-20 РСП-10 РСП-3	ФПП-ЛФС	Перхлорвиниловая смола	70 60 40	3,5	Спектр излучения радионуклидов	95-98
РГП-3			40		Индивидуальная активность частиц	
Д-3	ФПП-15	Перхлорвиниловая смола	40	2,5	Активность размер и форма частиц	99
Б-20	ФПП-15	Перхлорвиниловая смола	70		Концентрация бактерий	
С-И-У-20	ФПП-15	Перхлорвиниловая смола	70	4,0	Концентрация паров органических веществ	90-99
С-РУ-20	ФПП-15**	Перхлорвиниловая смола	70	4,0	Концентрация паров ртути	90-99

*эффективность улавливания при скорости 1 м/с

**материал используется с сорбентом – активированным углем

Отметим, что фильтры, применяемые в перечисленных целях, работают в стационарных режимах, не регенерируются и периодически заменяются. Их эффективная работа обеспечивается при достаточно низких скоростях фильтрации – несколько см/с – и объеме волокнистого слоя не менее 10% от общего объема фильтра, что достигается определенной разверткой волокнистого слоя в объеме фильтра.

Следующей практически важной областью фильтрации газов, в которой ЭФ-продукция сыграла незаменимую роль, является использование ее в средствах индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД), самым известным примером которых является противопылевой респиратор «Лепесток» (рис.4.5). Его достоинства: высокая эффективность, низкое сопротивление, надежность обтюрации, простота и дешевизна, - обусловлены электрическим зарядом волокон, время жизни которого при хранении респиратора практически неограничено, а при одноразовом применении - покрывает его кратковременный ресурс. В качестве фильтрующего слоя и обтюлятора здесь используются волокнистые материалы из перхлорвиниловой смолы, полистирола и его сополимеров.



Рис. 4.5. Респиратор «Лепесток» в исходном (а): 1- фильтрующий слой, 2 – обтюратор, 3 – резиновый шнур, 4 – лямки, 5 – распорка; и б) рабочем состоянии

Фильтрация жидкостей

Если в решении целого ряда практических задач фильтрации газов ЭФ-продукция играет существенную, а часто и решающую роль, то в фильтрацию жидкостей ее вклад ограничен. Это связано со сравнительно низкими значениями коэффициентов захвата гидрозольных частиц микронных и субмикронных размеров, обусловленного преимущественно единственным для них механизмами – зацеплением. Однако ЭФ-фильтры используются в сочетании с мембранными и нуклеопорными фильтрами, что повышает емкость таких двухслойных фильтров и увеличивает их временной ресурс. При этом волокнистый слой играет роль предварительного фильтра, накапливающего

основную часть осадка в своем объеме, а мембранный или нуклеопорный фильтры - роль высокоэффективного финишного. Такие фильтры применяют в производстве чистых веществ, реагентов, фотоматериалов, продуктов питания (масло, вино, соки), а также в авиации для очистки топлива и масел.

4.2. Медицинские применения

Сфера применения ЭФ-продукции в современной медицине не исчерпывается только рассмотренными выше задачами защиты от атмосферной пыли и бактериальных аэрозолей, а включает и прямые функции здравоохранения – лечебные мероприятия, методы, средства и необходимую для этого специальную технику.

ЭФ-продукции как лечебное средство применяется в различных повязках, в которых она выполняет как защитные, так и лечебные функции при повреждениях, например, кожного покрова. При этом в таких повязках могут сочетаться слои биодеструктируемого слоя (из полилактида, поливинилпирролидона), непосредственно контактирующего с повреждением и обладающего сорбционными, кровоостанавливающими и заживляющими свойствами, и защитного (бионеразлагаемого), обеспечивающего стерильные условия и свободный обмен с окружающей атмосферой. ЭФ-материалы могут использоваться для лечения острых остеохондрозов вместо известных утепляющих и вызывающих трибополяризацию электрических зарядов повязок и белья из хлориновой ткани.

Примером применения ЭФ-продукции в медицинской аппаратуре является высокотемпературный самостерилизующийся фильтрующий элемент термокаутера – устройства, используемого в хирургии для остановки капиллярного и паренхиматозного кровотечений струей горячего стерильного воздуха [9]. Другой пример применения ЭФ-процесса в медицинской аппаратуре – портативные приборы, позволяющие оперативно наносить (менее, чем за 1 мин) лечебные ЭФ-покрытия (рис. 4.6). Такие приборы используются для оказания первой помощи и срочного лечения при открытых травмах и ожогах и позволяют осуществлять атравматическое нанесение на раневую поверхность воздухопроницаемых, но не проницаемых для микроорганизмов и пыли гидрофобных, гидрофильных и биодеструктируемых волокнистых покрытий, содержащих асептические, лекарственные и другие биологически активные добавки.



Рис. 4.6. Работа мобильного ЭФ-генератора

4.3. Биоинженерия и биотехнология

Огромное значение сегодня приобрела инженерия тканей. Эта область включает поиск и разработку аналогов биологических тканей, а также материалов для поддержания и улучшения их функций. Важным элементом в инженерии тканей является разработка т.н. клеточных субстратов.

Клеточные субстраты

Клеточные субстраты используются как матрицы для роста, размножения и дифференциации клеток при регенерации тканей или внеклеточного матрикса. Применение именно ЭФ-материалов для этих целей обусловлено следующими факторами: высокая межволоконная пористость и удельная поверхность ЭФ-материалов и малый диаметр волокон. Благодаря этому резко увеличивается количество активных сайтов для мембранных рецепторов клеток, что позволяет максимально насытить субстрат клетками и повысить их концентрацию в поврежденной зоне [30]. Кроме того, появляется возможность контролировать рост и размножение клеток непосредственно в месте повреждения, особенно при функционализации поверхности нановолокон биологически активными молекулами (некоторыми олигопептидами, желатином, акриловой кислотой), что не всегда возможно при использовании микропористых клеточных субстратов (рис. 4.7). Еще одним преимуществом подобных материалов является возможность контроля ориентации роста клеток, которые задаются ориентацией волокон в ЭФ-каркасе. Отметим также, что диаметр ЭФ-нановолокон и фибрилл некоторых тканей и внеклеточного матрикса приблизительно одинаков, поэтому ЭФ-нановолокна симулируют и могут заменять последние [31].

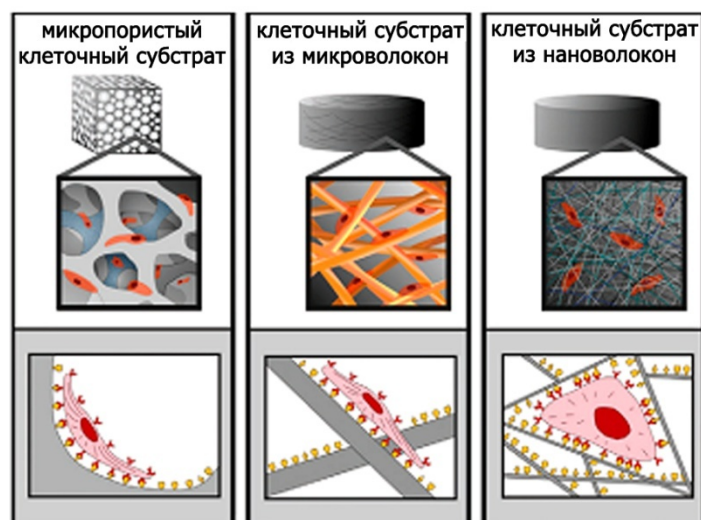


Рис. 4.7. Влияние микроструктуры клеточного субстрата на рост клеток [32]

Клеточные субстраты из ЭФ-волокон используются для регенерации хрящевой, костной и нервной тканей, кожи, стенок кровяных сосудов. Ввиду биологической совместимости для их создания зачастую используют природные полимеры: коллаген, протеин шелка, хитозан, фибриноген, целлюлоза, а также их смеси. Для улучшения механических свойств и изменения свойств поверхности волокон также формируют материалы из сополимеров биологических и синтетических мономеров, например эфиров молочной кислоты.

Клеточные субстраты могут являться компонентом сложных материалов, содержащих биокерамические добавки. Так, часто для пересадки костной ткани используют субстраты, содержащие карбонат и фосфат кальция.

Сегодня исследования ученых в этой области направлены на увеличение размера пор непосредственно в самих волокнах, что позволит полностью насытить клетками субстрат и симулировать трехмерную микроструктуру тканей. Для этого применяют как методы ЭФ-формования из расплавов полимеров, так и формование с применением коаксиальных капилляров.

Доставка лекарственных средств

ЭФ-материалы служат не только субстратом для клеток, но и для лекарственных препаратов [31]. Их использование особенно актуально для локального лечения

поврежденных участков тканей и органов и в постоперационный период для защиты и лечения органов и тканей. Лекарственные средства вводят как пропиткой ЭФ-материала, так и непосредственно в ЭФ-процессе – при добавлении лекарственного средства в прядильный раствор либо при коаксиальном формовании. Ввиду различной химической природы ЭФ-волокон, а также возможностей модификации их поверхности, ЭФ-материалы применяют для доставки различных типов лекарств: антибиотики, белковые, противоопухолевые препараты и др.

Гибкость ЭФ-процесса позволяет варьировать скорость высвобождения лекарств, что является чрезвычайно важным при лечении. В случаях, когда необходимо немедленное введение лекарства, используют максимально тонкие и пористые волокна из биополимеров, при этом высвобождение происходит как за счет их биоразложения, так и за счет диффузии. В случаях, когда требуется постепенное и равномерное поступление лекарства в организм, к биополимерам добавляют гидрофобные и стабилизирующие добавки, позволяющие высвобождать лекарство преимущественно по диффузионному механизму. В основном, ЭФ-матрицы для лекарств получают из поликапролактама, сополимеров молочной и гликолевой кислот.

Отметим также, что помимо доставки лекарственных средств, ЭФ-продукция может использоваться в косметических целях. ЭФ-вуали с нанесенными косметическими средствами используются как маски для лица и позволяют избежать попадания растворителей и пыли в чувствительные зоны органов дыхания и зрения [33].

Аффинные мембраны

В биотехнологии и медицине аффинные мембраны используют для выделения и очистки ряда биологических веществ, в т.ч. белков и нуклеиновых кислот, а также очистки крови от вредных метаболитов (рис. 4.8). В отличие от традиционных мембран, разделение в которых основано на различии размеров или молекулярных масс компонентов, принцип действия аффинных мембран состоит в химическом/биохимическом взаимодействии выделяемого вещества с лигандами на поверхности волокна.



Рис. 4.8. ЭФ-волокна из полисульфона с привитыми лигандами сывороточного альбумина для выделения билирубина из крови [4]

Как и в случае других сфер применения в медицине и биоинженерии, ЭФ-материалы для подобных мембран востребованы из-за высокой удельной поверхности, что позволяет прививать необходимые лиганды равномерно по объему ЭФ-материала и обеспечивает высокую степень разделения и очистки за короткое время. ЭФ-волокна изготавливают из полиэтилена, полипропилена, полисульфона, ПВХ, эфиров целлюлозы и др. Лиганды подразделяют на 1) аминокислоты, 2) антитела и антигены, 3) лиганды, имеющие сродство к металлам, 4) ионообменные лиганды и 5) другие биологически активные лиганды.

4.4. Композиционные материалы

ЭФ-процесс позволяет получать нано- и субмикронные волокна, поэтому для применения в качестве армирующего компонента композиционных материалов ЭФ-волокна могут иметь ряд преимуществ перед традиционными полимерными, стеклянными и углеродными волокнами, диаметр которых составляет несколько мкм.

Композиты на основе ЭФ-войлоков получают двумя способами: выкладывают пакет из нескольких слоев ЭФ-войлока, пропитывают связующим и формуют изделие, либо нарезают ЭФ-войлок на небольшие кусочки, перемешивают с жидким связующим и формуют изделие [34]. ЭФ-материалы для такого применения получают из ПАНа, полибензоимидазола, нейлона 4,6 и добавляют в количестве 5-15 масс.% к полимерной матрице. Это позволяет увеличить прочность на разрыв и при изгибе, а также модуль упругости на 20-40% по сравнению с исходным неармированным материалом. Однако более существенного увеличения механо-прочностных характеристик введением ЭФ-материалов не удастся. Прежде всего, это связано с хаотичной ориентацией ЭФ-волокон, а для создания прочных композитов необходима направленная ориентация их в матрице. По этой причине использование ЭФ-материалов для получения композиционных материалов

ограничено. Кроме того, на рынке существует широкий выбор различных по типу непрерывных и дискретных армирующих волоконных материалов (рис. 4.9), что также ограничивает применение ЭФ-материалов в данных целях



Рис. 4.9. Различные типы армирующих материалов

Существует и ряд преимуществ использования ЭФ-волокон для получения композитов. Большое отношение поверхности к объему ЭФ-нановолокон позволяет использовать ЭФ-войлоки для улучшения межслоевой прочности ламинатов. Так как диаметр ЭФ-нановолокон сравним или меньше длины волны видимого света, то возможно получение оптически прозрачных материалов в отличие от непрозрачных композитов на основе микронных волокон. Кроме того, перспективным для армирования пластиков может явиться получение индивидуальных непрерывных ЭФ-волокон с их последующим текстильным переделом, что, однако, требует как научных, так и технологических решений.

4.5. Энергетика

Одним из важных объектов применения ЭФ-продукции являются химические источники и аккумуляторы электрической энергии [35]. ЭФ-материалы успешно используются в качестве межэлектродных сепараторов, а при дополнительном модифицировании и переходе в проводящее состояние могут служить перспективной основой и для пористых электродов.

Преимущества ЭФ-продукции перед пористыми полимерными мембранами в роли сепараторов для щелочных аккумуляторов заключаются в большей пористости первых при том же размере пор и их меньшей извилистости, а, следовательно, и меньшем электрическом сопротивлении на единицу толщины. Так как в этих аккумуляторах электролит не расходуется и практически не транспортируется к электродам, толщина

сепаратора из достаточно тонких волокон оказывается меньшей, чем у пористой мембраны. В результате заметно повышается удельная объемная электрическая емкость и снижается внутреннее сопротивление аккумулятора. Кроме того, случайная волокнистая структура в большей степени, чем сквозные и даже извилистые поры, препятствует росту дендритных образований на поверхности электродов, которые могут привести к короткому замыканию. В качестве сепараторов для щелочных аккумуляторов используют волокнистые материалы на основе перхлорвиниловой смолы, поливинилового спирта. Для обеспечения полной смачиваемости волокон электролитом волокна либо пропитывают раствором поверхностно-активного вещества, либо его вводят заранее в прядильный раствор.

В случае кислотных аккумуляторов, где в разряд-зарядных рабочих циклах электролит расходуется и перемещается через сепаратор, к указанным выше преимуществам волокнистой продукции ЭФ-процесса перед пористыми мембранами добавляются еще два: более высокая эффективность улавливания ими гидрозольных продуктов эрозии активной массы электродов, а также способность к сохранению целостности при перегибах, прессовании, гофрировании, обеспечивающие свободную циркуляцию электролита и защиту электродов от шлама.

Полимерные ЭФ-материалы после соответствующей обработки могут использоваться в качестве других функциональных элементов в энергетике: пористых электродов для топливных элементов и аккумуляторов с повышенной удельной емкостью. Для этого проводят термообработку исходных ЭФ-материалов с получением углеродных мембран, функционализацию поверхности волокон или вводят в материалы подходящие катализаторы, а также структурируют волокнистые слои по глубине. Преимуществами подобных материалов являются высокая термостойкость получаемых углеродных материалов, возможность поддержания за счет капиллярного давления постоянства границ межфазного контакта между газообразным топливом и электролитом (для пористых электродов) и сочетание функций проточного электрода и гидрозольного фильтра (аккумуляторы).

4.6. Сенсоры

Сенсоры преобразуют изменение химического или физического параметра в электрический сигнал. ЭФ-волокна, благодаря высокому отношению поверхности к

объему, могут применяться для изготовления миниатюрных газовых, химических, оптических и биологических сенсоров.

Газовые сенсоры на основе ЭФ-нановолокон активно используются для мониторинга угарного газа, диоксида азота, аммиака. В последнем случае могут быть реализованы различные принципы работы сенсоров. Весовой принцип заложен в основу действия устройств, состоящих из микровесов, покрытых нановолокнами, содержащими на поверхности карбоксильные группы. Подобные ЭФ-нановолокна, например из полиакриловой кислоты, реагируют с аммиаком, а изменение массы нановолокон фиксируется микровесами; чувствительность таких сенсоров достигает 50 ppm [36]. Другой принцип работы аммиачных сенсоров – изменение электропроводности либо непосредственно ЭФ-нановолокон (используются проводящие нановолокна из полианилина, полианилина и полиэтиленоксида), либо наночастиц оксидов металлов на полимерных волокнах [37]. Первые характеризуются чрезвычайно высокой чувствительностью – 0,5 ppm, вторые – быстрым откликом, однако заметный отклик наблюдается с концентраций аммиака в 100 ppm.

Оптические сенсоры реагируют на снижение интенсивности флуоресцентного сигнала в присутствии некоторых веществ. Однако для такого применения нановолокна должны содержать чувствительные фотохимические группы, например, пирен (рис. 4.10). С помощью таких волокон можно обнаружить динитротолуол и ионы ртути в воде.

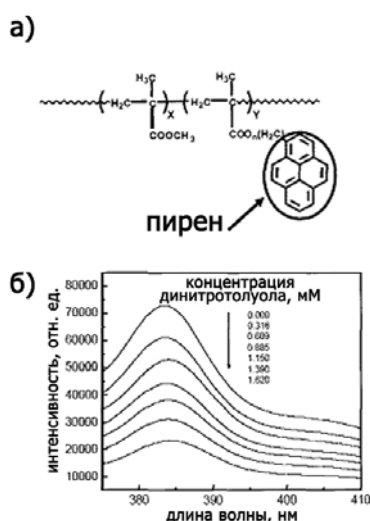
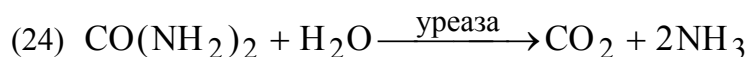


Рис. 4.10. Химическая структура полимера, используемого для изготовления оптических сенсоров (а) и изменение флуоресцентного сигнала в присутствии динитротолуола (б) [4]

Биосенсоры реагируют на изменение концентрации того или иного вещества в человеческом теле. ЭФ-нановолокна из поливинилпироллидона, содержащие фермент уреазу, используются для мониторинга заболеваний печени и почек [38]. Действие сенсоров основано на биохимической реакции гидролиза мочевины в присутствии уреазы (24). Такие сенсоры позволяют детектировать концентрацию мочевины 0,5 мМ.



Проводящие сенсоры из ЭФ-нановолокон из нейлона, содержащих наночастицы золота (рис. 4.11), нашли применение в диагностике концентрации глюкозы в крови. В присутствии фермента оксидазы глюкозы, химически связываемой с нановолокнами, происходит окисление глюкозы (25), и детектируется изменение электропроводности за счет разложения перекиси водорода (26). Концентрационные пределы обнаружения глюкозы 1мкМ-1 М.

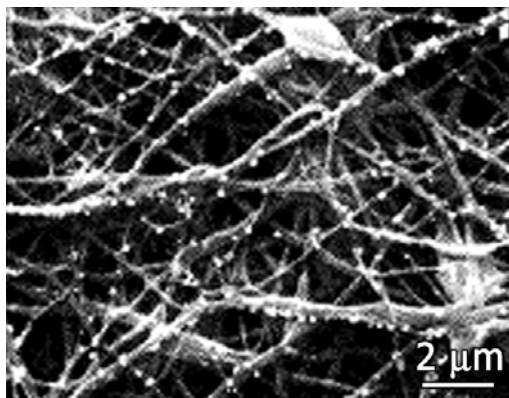
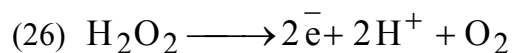


Рис. 4.11. Микроструктура сенсора, применяемого для обнаружения глюкозы [4].

4.7. Другие освоенные и перспективные сферы применения

Благодаря хорошим звукопоглощающим свойствам и сильной электростатической адгезии к посторонним предметам ЭФ-продукция нашла применение в качестве эффективного средства индивидуальной защиты органов слуха от шума «беруши» из

смеси слабо проклеенных перхлорвиниловых волокон диаметром 0,5 и 6 мкм, первые из которых обеспечивают необходимое звукопоглощение, а вторые - достаточные механическую прочность и упругость.

Для обеспечения нужд военных на основе ЭФ-волокон разрабатывается специальная одежда, которая должна снизить риск поражения нервнопаралитическими газами: зарин, иприт, зоман, - и другими отравляющими веществами. Применение одежды из ЭФ-волокон в комбинации с используемыми сегодня материалами на основе активированного угля позволит 1) значительно снизить вес одежды, 2) обеспечить нормальный воздухо- и влагообмен, 3) обеспечить защиту от вирусов [4,21].

В настоящее время на основе ЭФ-волокон также разрабатываются жидкокристаллические, фотогальванические устройства, катализаторы, уплотнительные материалы, а также на основе керамических ЭФ-волокон - конструкционные керамические материалы.

5. Контрольные вопросы

1. Как влияет диаметр волокон на их прочность?
2. В чем суть размерного эффекта для полимерных нановолокон?
3. В чем состоит суть метода электроформования (ЭФ) полимеров?
4. Какие основные варьируемые параметры процесса ЭФ?
5. Что нужно изменить, если вместо режима ЭФ волокон наблюдается электрораспыление раствора?
6. Как влияет электропроводность раствора на режим ЭФ?
7. Какие существуют типы неустойчивости струи в процессе ЭФ?
8. Какие основные параметры процесса ЭФ, влияющие на диаметр волокон?
9. Как влияет величина электрического напряжения на диаметр волокон?
10. Как влияет вязкость формовочного раствора на диаметр волокон?
11. Как влияет концентрация полимера на диаметр волокон?
12. Как влияет молекулярная масса полимера на диаметр волокон?
13. Как влияет расход формовочного раствора на диаметр волокон?
14. Какой из параметров наиболее сильно влияет на диаметр волокон?
15. Какие параметры процесса ЭФ, и в каком направлении, нужно изменять, чтобы получить наиболее тонкие волокна?
16. Какова роль газового обдува капилляра при формировании волокон?
17. Какова роль расстояния между капилляром и осадительным электродом?
18. Какие типы дефектов присущи волокнам, полученным методом ЭФ? Назовите их причины.
19. Какие параметры влияют на морфологию волокон?
20. Недостатки, присущие методу ЭФ волокон?
21. Какие методы электроформования 2D ориентированных волокнистых материалов Вы знаете?
22. Какие методы получения жгутов методом ЭФ Вы знаете? Какие макрохарактеристики ЭФ-продукции можно выделить?
23. Как влияют параметры ЭФ-процесса на кристаллическое состояние ЭФ-волокон?
24. Какие отличия могут наблюдаться в молекулярной структуре ЭФ-нановолокон и пленок из таких же полимеров?

25. Как влияют условия ЭФ-процесса и свойства прядильного раствора на механические характеристики ЭФ-материалов?
26. Назовите освоенные и перспективные сферы применения ЭФ-материалов.
27. Какие специфические свойства ЭФ-продукции выгодно отличают ее от других волокнистых материалов?
28. Почему ЭФ-материалы находят широкое применение в фильтрации?
29. Какие методы получения жгутов методом ЭФ Вы знаете?
30. Для чего применяют клеточные субстраты? Как с помощью ЭФ-процесса создать «идеальный» клеточный субстрат? Предложите варианты.
31. Каковы преимущества использования ЭФ-материалов для получения композиционных материалов?
32. Какие свойства ЭФ-продукции позволяют использовать ее а) для доставки лекарств? б) в качестве сепараторов в батарейках?
33. Что представляют собой аффинные мембраны?

6. Литература

1. Gu SY, Wu QL, Ren J, Vancso GJ. Mechanical Properties of a Single Electrospun Fiber and Its Structures. // *Macromol. Rapid. Commun.*, 2005, 26:716–720.
2. Qi HJ, Teo KBK, Lau KKS, Boyce MC, Milne WI, Robertson J, Gleason KK. Determination of mechanical properties of carbon nanotubes and vertically aligned carbon nanotube forests using nanoindentation. // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2003, 51:2213 – 2237.
3. Rao CNR., Deepak FL., Gautam Gundiah, A. Govindaraj. Inorganic nanowires. // *Progress in Solid State Chemistry*, 2003, 31:5–147.
4. Ramakrishna S, Fujihara K, Teo CY, Lim EC, Zuwei M. An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. Singapor, 2005, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 382 p.
5. www.elmarco.com
6. Патенты США N692631 (1902), N705691 (1902).
7. Патент США N1975504 (1930).
8. Патент США N2048651 (1936).
9. Филатов ЮН. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). // Под редакцией В.Н. Кириченко. - М.: ГНЦ РФ НИФХИ им.Л.Я. Карпова, 1997.
10. Шутов АА. Формирование и зарядка струй, капель и пленок слабопроводящих жидкостей в электрическом поле. Диссертация. Москва, 2008.
11. Friedlander SK. *Journ. Coll. Int. Sci.* 23 (1967) 157.
12. Кириченко ВН, Петрянов ИВ, Супрун НН, Шутов АА. Асимптотический радиус слабопроводящей жидкой струи в электрическом поле. // *ДАН СССР*, 1986, 289:817-820.
13. Шутов АА. Форма несжимаемой слабопроводящей струи в сильном электрическом поле. // *ПМТФ*, 1991, 2:20-25.
14. Spivak AF and Dzenis YA. Asymptotic decay of radius of a weakly conductive viscous jet in an external electric field. // *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73:3067-3069.
15. Алонцева НМ, Бережной ВМ, Шутов АА. Зарядка капель и волокон в электрическом поле при струйном диспергировании жидкостей. // *Коллоидный журн.*, 1995, 57:629-632.

16. Шутов АА. Формование волокнистых фильтрующих мембран методом электропрядения. // *ЖТФ*, 2006, 76:133-136.
17. Burger C, Hsiao BS, Chu B. Nanofibrous materials and their applications. // *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2006, 36:336-368.
18. Teo WE., Ramakrishna S. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. // *Nanotechnology*, 2006, 17:89–106.
19. Sigmund W, Yuh J, Park H, Maneeratana V, Pyrgiotakis G, Daga A, et al. Processing and Structure Relationships in Electrospinning of Ceramic Fiber Systems. // *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, 89:395–407.
20. Lee KH, KimHY, Ra YM, Lee DR. Characterization of nanostructured poly(-caprolactone) nonwoven mats via electrospinning. // *Polymer*, 2003, 44:1287-1294.
21. Frenot A, Chronakis IS. Polymer nanofibers assembled by electrospinning. // *Current Opinion in Colloid and Interface Sci*, 2003, 8:64-75.
22. Dalton PD, Grafahrend D, Klinkhammer K, Klee D, Moller M. Electrospinning of polymer melts: Phenomenological observations. // *Polymer*, 2007, 48:6823-6833.
23. Huang ZM, Zhang YZ, Kotaki M, Ramakrishna S. A review on nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. // *Comp Sci Tech* 2003, 63:2223-53.
24. Khil KM, M. S., Kim, H. Y., Kim, M. S., Park, S. Y. and Lee, D. R. (2004) Nanofibrous mats of poly(trimethylene terephthalate) via electrospinning. // *Polymer*. 45, pp. 295-301.
25. Bognitzki M, Czado W, Frese T, Schaper A, Hellwig M, Steinhart M, et al. Nanostructured fibers via electrospinning. // *Adv Mater*, 2001, 13:70-102.
26. Fennesey SF, Farris RJ. Fabrication of aligned and molecularly oriented electrospun polyacrylonitrile nanofibers and the mechanical behaviour of their twisted yarns. // *Polymer*, 2004, 45:4217-4225.
27. Inai R, Kotaki M, Ramakrishna S. Structure and property of electrospun PLLA single nanofibers. // *Nanotechnology*, 2005, 16:208-213.
28. Lee JS, Chi KH, Ghim HD, Kim SS, Chun DH, Kim HY, et al. Role of molecular weight of atactic poly(vinyl alcohol) (PVA) in the structure and properties of PVA nanofabric prepared by electrospinning. // *J Appl Polym Sci*, 2004, 93:1638-1646.
29. Duan B, Dong CH, Yuan XY, Yao KD. Electrospinning of chitosan solutions in acetic acid with poly(ethylene oxide). // *J. Biomat. Sci.-Polym. E.*, 2004, 15: 797-811.

30. Lim SH, Mao HQ. Electrospun scaffolds for stem cells engineering. // *Adv Drug Delivery Rev*, 2009, 61:1084-1096.
31. Sill TJ, Von Recum HA. Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering. // *Biomaterials*, 2008, 29:1989-2006.
32. Agawal S, Wendorff H, Greiner A. Use of electrospinning technique for biomedical applications. // *Polymer*, 2008, 49:5603-5621.
33. Bhardwaj N, Kundu S. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. // *Biotechnology advances*, 2010, 28:325-347.
34. Bergshoeff MM, Vancso Gj. Transparent nanocomposites with ultrathin, electrospun Nylon-4,6 fiber reinforcement. // *Adv. Materials*, 1999, 11:1362-1365.
35. Pan W, Lu Z, Chen K, Huang X, Wei B, Li W, et al. Novel polymer fibers prepared by electrospinning for use as the pore-former for the anode of solid oxide fuel cell. // *Electrochimica acta*, 2010, 55:5538-5544.
36. Ding B, Kim J, Miyazaki Y, Shiratori S. Electrospun nanofibrous membranes coated quartz crystal microbalance as gas sensor for NH₃ detection. // *Sensor Actual B-Chem*, 2004, 101:373-380.
37. Liu H, Kameoka J, Czaplewski DA, Craighead HG. Polymeric nanowire chemical sensor. // *Nano Lett*, 2004, 4:671-675.
38. Sawizka K, Gouma P, Simon S. Electrospun biocomposite nanofibers for urea biosensing. // *Sensors and Actuators B*, 2005, 108:585-588.